

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROBERT BLONDEL

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE

ÉTUDE DU SYSTÈME ANTIMOINE-ÉTAIN-ZINC ET CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES ANTIFRICTIONS A BASE DE ZINC

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le

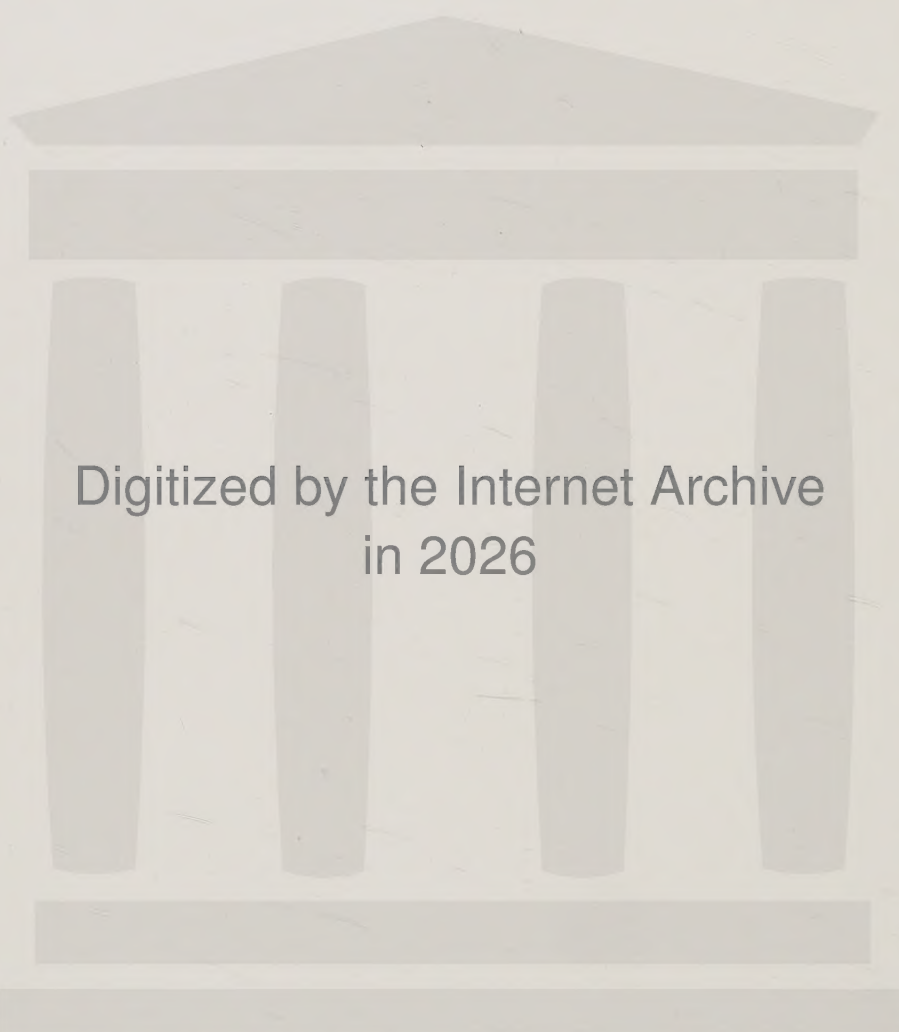
1936 devant la Commission d'Examen

Jury.

MM. F. BOURION
A. TRAVERS
P. LAFFITTE

Président.

Examineurs.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDE DU SYSTÈME ANTIMOINE-ÉTAIN-ZINC

ET CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES ANTIFRICTIONS A BASE DE ZINC

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROBERT BLONDEL

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES



1^{re} THÈSE

ÉTUDE DU SYSTÈME ANTIMOINE-ÉTAIN-ZINC ET CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES ANTIFRICTIONS A BASE DE ZINC

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le

1936 devant la Commission d'Examen



Jury. { MM. F. BOURION
A. TRAVERS
P. LAFFITTE

Président.
{ *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MM.

Doyen..... R. CORNUBERT

Assesseur..... GAIN

Doyen honoraire..... } LEAU.

Professeurs honoraires.. } CARTAN, BLAISE, GUYOT, GRIGNARD, E. DARMOIS, GUTTON,
CROZE, VAVON.

Maîtres de Conférences honoraires..... } FÉRÉE, DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

<i>Professeurs</i>	}	CUÉNOT	Zoologie.
		MAUDUIT	Electrotechnique.
		GAIN	Botanique.
		HUSSON	Mécanique rationnelle.
		TRAVERS	Chimie industrielle.
		BOURION.....	Chimie physique et Électrochimie.
		LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
		N.	Analyse supérieure.
		FALLOT	Géologie.
		CORNUBERT.....	Chimie organique.
		LONGCHAMBON.....	Minéralogie.
		COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
		MENTRÉ	Mécanique appliquée.
		BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.....	Physique.		
CHEVALLIER	Physique.		
LAFFITTE	Chimie minérale.		
JOLY	Géologie de Lorraine.		



Maîtres de Conférences.. } RAYBAUD
 Botanique. || } | DELSARTE | Mathématiques appliquées. |
| POIROT..... | Physique. |
| LAPORTE..... | Physique. |

Chargé de cours

DUBREUIL.....	Analyse supérieure.
---------------	---------------------

Secrétaire BERTRAND

A MES PARENTS

En témoignage de ma profonde affection

Ad. X
M. D. P.
1911

A mon Maître,
Monsieur Paul LAFFITTE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage respectueux

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER	
Analyse thermique	3
A. — Techniques expérimentales	3
I. — Analyse thermique totale	3
II. — Analyse thermique différentielle	7
B. — Les diagrammes binaires	10
I. — Système Sb-Sn	10
II. — Système Sb-Zn	14
III. — Système Sn-Zn	15
C. — Étude du diagramme d'équilibre Sb-Sn-Zn	17
I. — Considérations théoriques	17
II. — Résultats de l'analyse thermique totale	27
a) Sections parallèles au système Sn-Zn	28
Section I. — Sb 5 %	28
— II. — Sb 10 %	30
— III. — Sb 20 %	32
— IV. — Sb 30 %	33
— V. — Sb 40 %	33
— VI. — Sb 50 %	37
— VII. — Sb 60 %	38
— VIII. — Sb 70 %	40
— IX. — Sb 80 %	40
b) Sections parallèles au système Sb-Zn	41
Section Ib. — Sn 5 %	41
— IIb. — Sn 10 %	41
— IIIb. — Sn 80 %	43
— IVb. — Sn 90 %	44
c) Sections parallèles au système Sb-Sn	45
Section Ic. — Zn 5 %	45
Section IIc. — Zn 10 %	47
III. — Résultats de l'analyse thermique d'alliages recuits	48
IV. — — — — — différentielle	48
V. — Construction du diagramme	52

CHAPITRE II

	PAGES
Métallographie microscopique	53
A. — Technique	53
B. — Résultats	53

CHAPITRE III

Étude des propriétés physiques	57
A. — Densité.. .. .	57
B. — Conductibilité électrique	60
C. — Dilatation linéaire	63

CHAPITRE IV

Étude des propriétés mécaniques	65
A. — Essais de dureté	66
B. — Essais de frottement	68
C. — Essais au choc	71
Conclusions générales	76
Index bibliographique.	77
Planches	79

INTRODUCTION

Aucune étude n'ayant été entreprise sur la constitution des alliages Antimoine-Etain-Zinc, il nous a paru intéressant d'étudier le diagramme d'équilibre de cet alliage qui, au point de vue théorique, semblait devoir présenter des difficultés à cause des réactions péritectiques et des transformations allotropiques nombreuses dans les systèmes binaires de départ. Nous voulions de plus nous assurer de la possibilité d'employer ces alliages comme antifrictions. Les antifrictions renfermant à la fois du zinc et de l'antimoine, ont été jusqu'ici à peu près inemployés, par suite sans doute de leur fragilité due aux composés antimonides Zn^3Sb^2 et ZnSb .

Il était cependant intéressant de voir si pour certaines teneurs en étain et zinc, on ne pouvait faire des alliages antifrictions analogues aux antifrictions Pb-Sb-Sn , et même plus résistants que ceux-ci grâce à la dureté apportée par le zinc. Les essais que nous avons faits nous ont fourni des résultats intéressants et nous avons démontré que les antifrictions au zinc pouvaient être d'un emploi efficace et économique, surtout aux fortes charges.

Nous avons divisé notre travail en plusieurs chapitres.

Dans le premier, nous décrivons le diagramme d'équilibre du système Sb-Sn-Zn obtenu à l'aide de l'analyse thermique totale et différentielle.

Dans le deuxième chapitre, nous donnons la description des structures obtenues par métallographie.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques (densité, conductibilité électrique et dilatation linéaire).

Le quatrième chapitre étudie quelques propriétés mécaniques : la dureté et le coefficient de frottement et en tire des conclusions sur l'emploi des alliages Sb-Sn-Zn comme antifrictions.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la bienveillante direction de M. P. LAFFITTE, professeur à la Faculté, qui nous l'avait inspiré.

Nous tenons à lui exprimer notre respectueux attachement et notre gratitude pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné et pour la formation que nous avons acquise sous sa direction.

Nous adressons tous nos remerciements à M. A. TRAVERS, directeur de l'Institut Chimique de Nancy, pour toutes les facilités qu'il n'a cessé de nous prodiguer pendant nos études.

Nous remercions également M. F. BOURION, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, qui a bien voulu accepter la présidence de notre jury,

Nous tenons aussi à remercier M. HERRY, Chef de fabrication à la Compagnie Générale Electrique de Nancy, ainsi que mon camarade ELCHARDUS d'avoir bien voulu me faire bénéficier de leur expérience et pour les facilités de travail qu'ils ont eu l'occasion de me procurer. Mes remerciements iront également à mes camarades LOCUTY, GRANDADAM et BRETON pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus au laboratoire.

Que le Comité des Industries Chimiques de France, qui a subventionné ce travail ainsi que la Direction des Services des Recherches de l'Aéronautique qui a bien voulu le publier, veuillent bien trouver ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE THERMIQUE

A. — TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. — Analyse thermique totale

a) *Préparation et fusion des alliages.*

Pour fondre les alliages étudiés par analyse thermique, nous avons employé un moufle à gaz chauffé par un bec soufflé, dont le réglage facile (air comprimé et gaz) nous permettait de faire varier les vitesses de réchauffement (*fig. 1*). Son inconvénient de chauffer uniquement l'alliage à la partie inférieure était compensé par l'emploi d'un creuset en acier, dont la grande masse formait volant thermique. Ce creuset était fermé d'un couvercle bien ajusté, percé de trois trous permettant le passage du tube protecteur du couple, de l'agitateur et d'un tube de cuivre amenant un courant de gaz carbonique destiné à protéger l'alliage de l'oxydation.

Les fuites dues au manque d'étanchéité du couvercle étaient compensées par l'arrivée ininterrompue de gaz carbonique et ce n'est que pour les températures de fusion supérieures à 500° que nous avons eu une légère oxydation superficielle, mais qui n'influa pas sur la composition de l'alliage comme en témoigne le bon alignement des points dans les diagrammes.

La quantité d'alliage employée dans chaque opération était constante (100 g), ce qui nous a permis de comparer les longueurs des paliers. Chaque mélange était préparé par synthèse à partir de métaux purs qu'on pesait exactement par double pesée.

L'alliage était versé dans un petit creuset en fer qu'on portait ensuite dans le creuset à fusion quand celui-ci était à la température convenable. Les parois du creuset contenant l'alliage, l'agitateur et le protège-couple, étaient recouverts d'une brasque formée de magnésie et de silicate de soude qui empêchait le fer de s'allier aux métaux fondus (surtout à l'antimoine).

A partir de la section à 20 % d'antimoine, nous avons observé des surfusions importantes. Pour les éviter, nous avons monté un dispositif d'agitation mécanique (*fig. 1*) d'une grande souplesse. On peut, en effet, régler

facilement la vitesse d'agitation en faisant varier la longueur des leviers et la vitesse du moteur à l'aide de lampes en dérivation. Les ressorts r et r' évitent des accidents au moment de la prise en masse de l'alliage.

Un couple thermo-électrique en chromel-alumel fut utilisé sous forme de fils de 0,5 mm de diamètre, isolés l'un de l'autre par un fil d'amiante tressé. La soudure était protégée de l'attaque par les métaux fondus (surtout l'antimoine) à l'aide d'un tube en acier d'un diamètre de 1,2 mm et de 0,2 mm

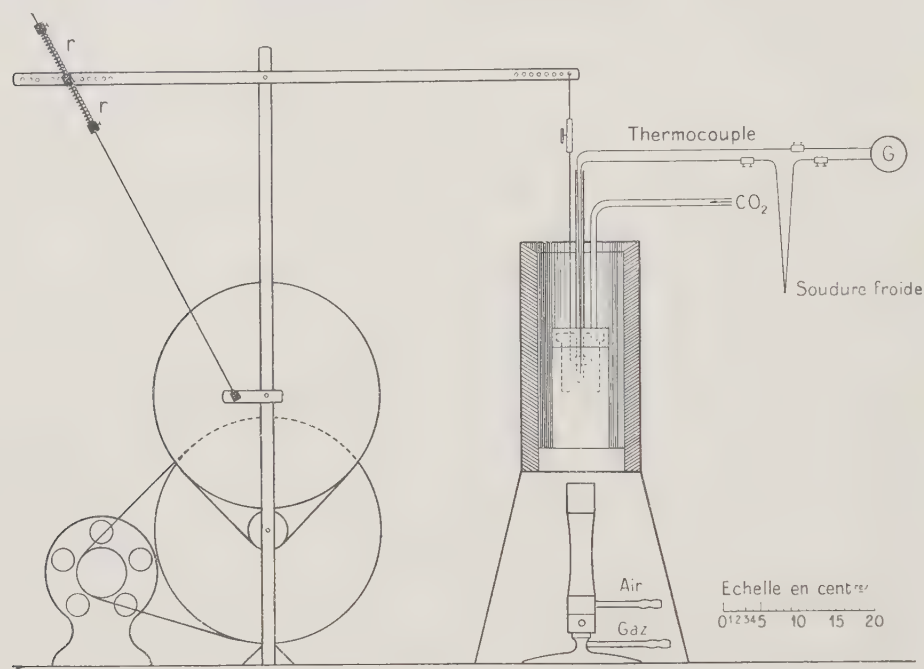


Fig. 1. — Dispositif utilisé pour l'analyse thermique

d'épaisseur fermé à son extrémité. Son inertie thermique était très faible et nous avons obtenu des points d'arrêt très nets sur les courbes d'enregistrement. La soudure froide du couple était constituée par un couple identique, monté en opposition et dont la soudure était maintenue à 0° par de la glace fondante.

b) Méthode d'analyse thermique totale et dispositif d'enregistrement.

Nous avons employé comme méthode d'analyse thermique, la méthode dite « inverse » qui donne pour les points de transformation, sur les courbes d'enregistrement « des pointes » beaucoup plus nettes que la méthode ordinaire. On sait que le principe de cette méthode est le suivant : au lieu de noter la température θ à des intervalles de temps réguliers, comme on le fait dans la méthode habituelle (courbe $f(\theta, t) = 0$), on note le temps nécessaire pour que la température varie d'une valeur θ toujours la même (courbe $f\left[\theta, \frac{dt}{d\theta}\right] = 0$).

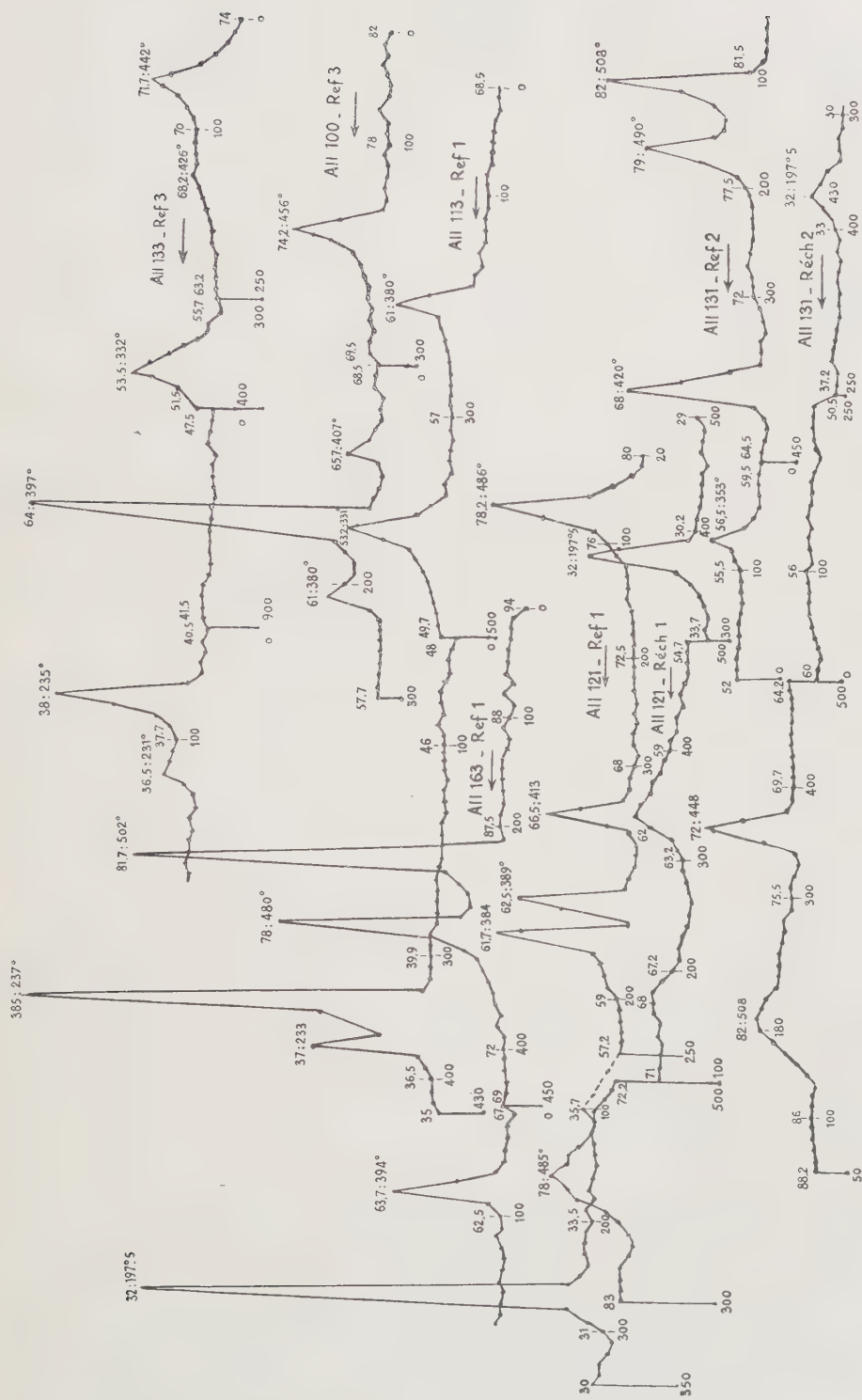


Fig. 2. — Courbes d'analyse thermique totale

Sans anomalie, on a :

$$\frac{dt}{d\theta} = \frac{1}{m\theta},$$

en prenant :

$$\theta = y \quad x = \frac{dt}{d\theta} \quad \text{on a :} \quad x = \frac{1}{my}.$$

La courbe est une hyperbole équilatère dont les asymptotes sont les axes de coordonnées.

Dans le cas d'une simple anomalie (cristallisation primaire), on observe un changement de courbure sur la courbe ordinaire $f(\theta, t)$, la vitesse de refroidissement $\frac{d\theta}{dt}$ décroît, son inverse $\frac{dt}{d\theta}$ croît. On observe donc une pointe sur

la courbe $f\left(\theta, \frac{dt}{d\theta}\right)$.

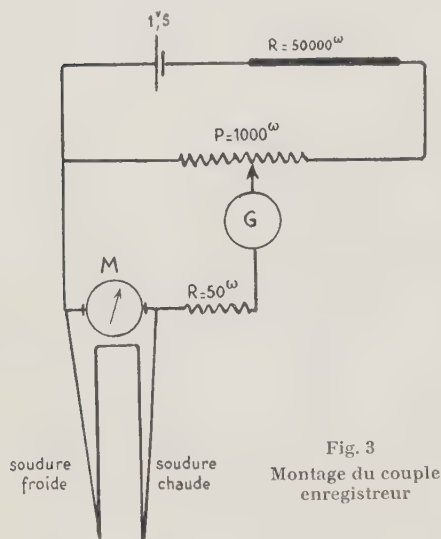


Fig. 3
Montage du couple enregistreur

Dans le cas d'un palier, la vitesse de refroidissements s'annule, l'inverse $\frac{dt}{d\theta}$ devient infinie. On observe pratiquement une pointe très longue (fig. 2).

Nous avons employé l'appareil enregistreur de M. ELCHARDUS (26) basé sur cette méthode.

Cet appareil est semi-automatique et trace directement la courbe $f\left(\theta, \frac{dt}{d\theta}\right)$ au refroidissement et au réchauffement. Pour cela, on suit les variations de température, en observant sur une règle graduée, le spot donné par un galvanomètre « Cambridge » très sensible (fig. 3) et auquel est relié le couple

thermoélectrique. Le passage de la tache lumineuse sur des divisions équivalentes de la règle indique évidemment des changements successifs et égaux de la température. A chaque passage, on fait une frappe sur un manipulateur qui, par l'intermédiaire de relais, provoque un pointage sur un cylindre. Ce cylindre tourne d'un angle constant après chaque pointage. On enregistre ainsi une courbe tracée par points et dans laquelle les températures sont en ordonnées. Nous renvoyons pour tous les détails concernant le mécanisme de l'appareil au mémoire de M. ELCHARDUS.

Pour ramener le spot sur la règle, on employait le montage potentiométrique de la figure 3. La longueur du bras de levier formé par le rayon lumineux (1,20 m) et l'emploi du potentiomètre augmentaient la précision des mesures et permettaient un pointage tous les degrés. La température était repérée à l'aide d'un millivoltmètre Chauvin et Arnoux monté en dérivation (M). Nous avons employé pour étalonner le couple les points de fusion des trois métaux purs de notre alliage Sn : 232°, Zn 420° et Sb 630°. Nous avons pris, de plus, les points d'ébullition de l'eau (100°) et de la naphthaline (219°).

c) *Marche d'une expérience.*

Après fusion de l'alliage, on le laissait se refroidir de lui-même en mettant en marche l'agitation et on enregistrait le refroidissement. La vitesse de refroidissement était très lente ($6^{\circ}/\text{mn}$) grâce à la masse thermique, d'où la grande longueur des paliers péritectiques qui, au voisinage du péritectique ternaire à $197^{\circ}5$ (p_1), nous donnait jusqu'à deux fois la hauteur totale du cylindre d'enregistrement (2×20 cm) en petite vitesse et trois à quatre fois en grande vitesse (palier de 70 cm). Cette dernière ne fut employée qu'à partir de la section III pour amplifier les pointes.

On enregistrait ensuite le réchauffement qui était réglé de façon que la température s'élevât de 10 à 20° par minute. Pour chaque alliage, on fit au moins deux refroidissements et deux réchauffements (quelquefois jusqu'à quatre ou cinq); de plus, de nombreux alliages douteux furent repris avec une nouvelle composition initiale.

Après le dernier réchauffement, l'alliage était coulé en lingotière froide. On démoulait le lingot et on le portait dans un four de recuit. Tous les alliages subirent un recuit de huit à dix jours à 180° . Sur ces alliages recuits fut prélevé un échantillon qui servit :

- 1^o à l'étude micrographique;
- 2^o à la prise de densité;
- 3^o à l'essai de dureté.

II. — Analyse thermique différentielle

a) *Principe de la méthode et dispositif d'enregistrement.*

Nous avons dû avoir recours à l'analyse thermique différentielle pour mettre en évidence la transformation allotropique que subit le composé défini b du système Sn—Sb. Nous en rappellerons brièvement le principe. On note la différence de température entre l'alliage en expérience et un corps neutre chauffé en même temps et ne possédant aucune anomalie dans le même intervalle de température (antimoine pur). C'est donc l'enregistrement de la courbe $f(\theta, 0 - \theta') = 0$. La différence $\theta - \theta'$ reste nulle tant qu'il n'y a pas d'anomalie; la courbe représente l'axe des y .

Dans le cas des transformations, la vitesse d'échauffement de l'alliage en expérience étant nulle ou ralentie, $\theta - \theta'$ augmente et on obtient une pointe sur la courbe (*fig. 4*).

Nous avons employé le montage de la *figure 5* qui nécessite l'emploi de deux couples thermoélectriques, un comme couple différentiel ayant une soudure dans chaque échantillon, l'autre soigneusement étalonné pour indiquer la température du corps en expérience.

Le couple différentiel était relié à un galvanomètre « Cambridge » très sensible qui donnait un *spot* sur une règle graduée de 0,50 m et située à 1,20 m du galvanomètre. La sensibilité du dispositif était telle que 1 mm représentait une différence de température de 0°07. Un potentiomètre permettait de ramener le spot sur la règle quand la déflexion du galvanomètre était trop grande.

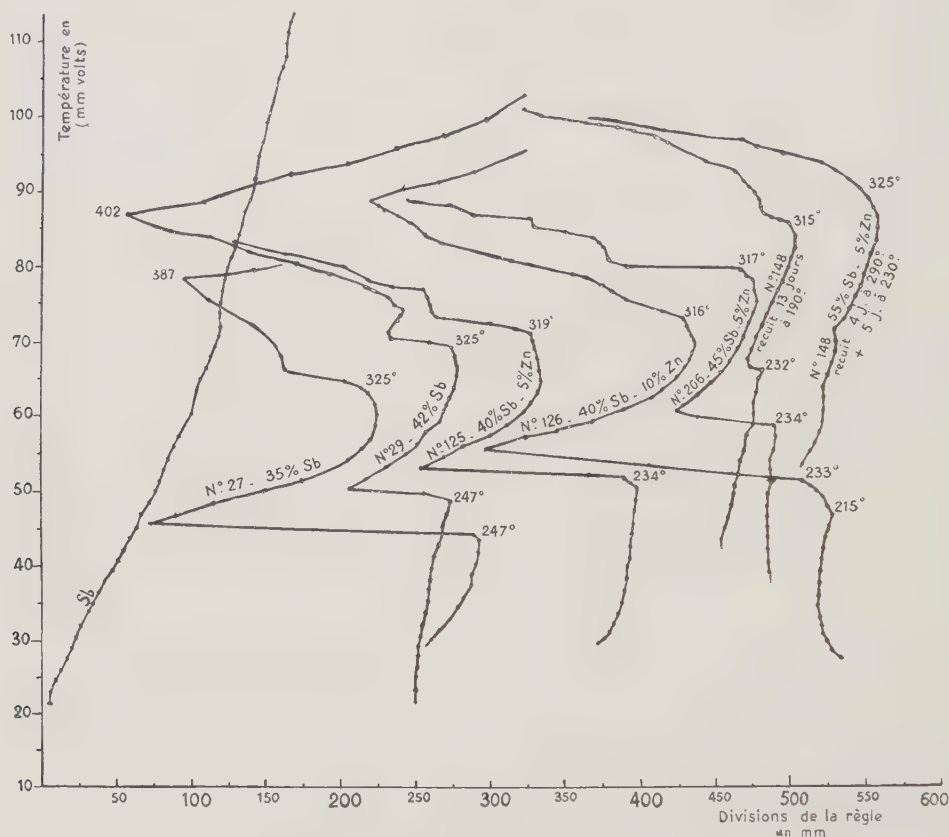


Fig. 4. — Courbes d'analyse différentielle

Les déflexions étaient lues directement sur la règle et les courbes construites point par point. La lecture était faite tous les 2° C (au voisinage des transformations tous les degrés).

Pour le chauffage des échantillons, nous avons construit un four électrique spécial constitué par une masse d'acier dans laquelle étaient percés deux trous cylindriques (*fig. 6*). Ces trous recevaient les échantillons qui étaient coulés dans de petits tubes de verre Pyrex qui les isolaient électriquement (T et T'). Comme nous n'utilisions l'analyse différentielle qu'au réchauffement, nous avons intérêt à ce que le four se refroidisse très vite entre chaque opération. Pour ce faire, le filament de chauffage en chromel C était enroulé directement sur la masse de fer isolée seulement par une mince couche d'alundum (A).

Nous fûmes obligés de prendre notre courant de chauffage entre deux bornes du triphasé, car avec le courant de 220 volts continu, il se produisait dans le solénoïde formé par le four des courants induits dûs aux faibles variations de voltage du réseau et qui agissaient sur le circuit du couple en donnant des perturbations très gênantes.

Avec le courant alternatif, les courants changent de signe à la fréquence du réseau, se neutralisent et n'agissent pas sur le spot. A l'échauffement, nous entourions le four d'un cylindre de réfractaire mobile (C). Nous obtenions ainsi des réchauffements lents et réguliers (4° à 6° par minute).

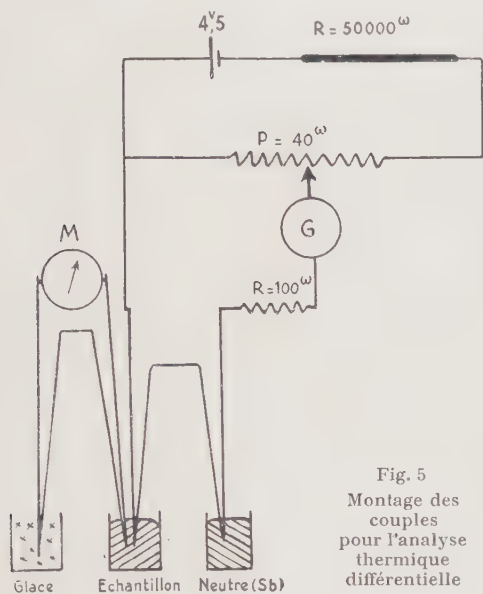


Fig. 5
Montage des
couples
pour l'analyse
thermique
différentielle

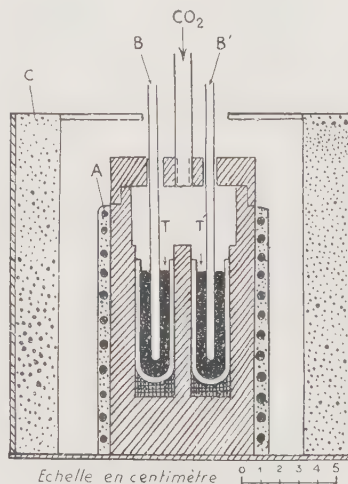


Fig. 6. — Four électrique
utilisé pour l'analyse thermique différentielle

b) Préparation et recuit des alliages.

Tous les alliages étudiés par analyse différentielle avaient été recuits et nous n'avons enregistré que les courbes de réchauffement. Les courbes de refroidissement n'ont été enregistrées qu'incidemment pour mettre en évidence des transformations ayant disparu par recuit. Ce dernier était fait dans des fours électriques sans régulateurs, mais bien calorifugés. La température variait au maximum d'une dizaine de degrés au moment des pointes du courant du secteur. D'une façon générale, les températures indiquées par les recuits ne sont que des températures moyennes.

Les échantillons étaient préparés par synthèse et fondus sous une couche de charbon de bois. Après homogénéisation à l'aide d'un agitateur, on coulait l'alliage dans un tube de Pyrex chaud. Avant la solidification, on enfonçait dans le liquide un tube d'acier (B), destiné à recevoir le couple. Dès que l'alliage était solidifié, on portait le tout dans le four de recuit.

B. — Les DIAGRAMMES BINAIRES

I. — Système binaire Sn-Sb

Les premiers chercheurs qui étudièrent le système Sn-Sb furent ROLAND-GOSSELIN (1), HEYCOCK et NEVILLE (2), van BILJERT (3), STEAD (4), BEHRENS (5), GAUTIER (6) et CHARPY (7). Le premier diagramme proposé fut celui de REINDERS (8) qui trouva pour le liquidus quatre branches de courbe avec trois points de transition : le premier vers 425° , un autre vers 243° et un troisième moins net vers 310° . Il admettait la formation de deux composés $SbSn$ et Sb^4Sn^3 ou Sb^5Sn^4 . Le diagramme fut repris par GALLAGHER (9) qui opéra par analyse thermique sur 400 g d'alliage en réglant minutieusement les vitesses de refroidissement et de réchauffement ($0^{\circ}75$ par 2 mn). La grande masse de l'alliage et la faible vitesse de refroidissement lui permirent de mettre nettement

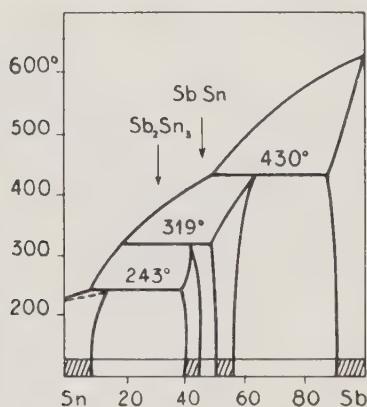


Fig. 7. — Système Sn-Sb
(Guertler)

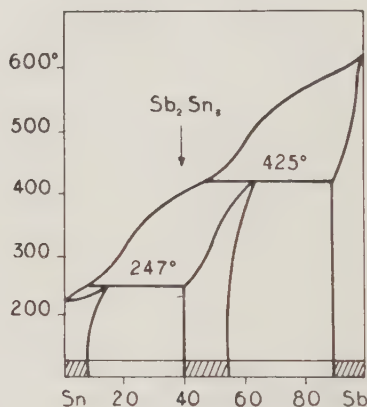


Fig. 8. — Système Sn-Sb
(Broniewski et Sliwowski)

en évidence une transformation à 319° correspondant à celle de 310° de REINDERS, mais se prolongeant dans la deuxième partie du diagramme à 313° . GALLAGHER l'attribue à la transformation de la solution solide β en une autre forme γ , mais l'examen microscopique ne lui permet pas de différencier ces deux variétés. Par contre, l'étude micrographique de nombreux échantillons recuits démontra qu'il n'existait pas de composé défini et que les trois phases solides α , $\beta \rightleftharpoons \gamma$ et δ étaient des limites des solutions solides.

Ce diagramme fut repris l'année suivante par WILLIAMS (10) qui employa l'analyse thermique sur 25 g d'alliage, ainsi que l'examen microscopique. Il ne trouve plus trace de la transformation à 319° , mais admet le composé $SbSn$.

KONSTANTINOW et SMIRNOW (11) par la méthode des résistances électriques mettent en évidence deux composés $SbSn$ et Sb^2Sn^3 .

GUERTLER (12) construit à l'aide de ces résultats un diagramme dans lequel la transformation à 319° est considérée comme une transformation péritectique donnant naissance à Sb^2Sn^3 (fig. 7).

En 1925, BRONIEWSKI et SLIWOWSKI (14), proposent un nouveau diagramme établi par l'étude de la conductibilité électrique, le pouvoir thermo-électrique, la force électromotrice de dissolution, la dilatation, la dureté et la fusibilité. Ces auteurs admettent la formation du composé Sb^2Sn^3 , mais n'ont pas retrouvé l'effet thermique à 319° (fig. 8).

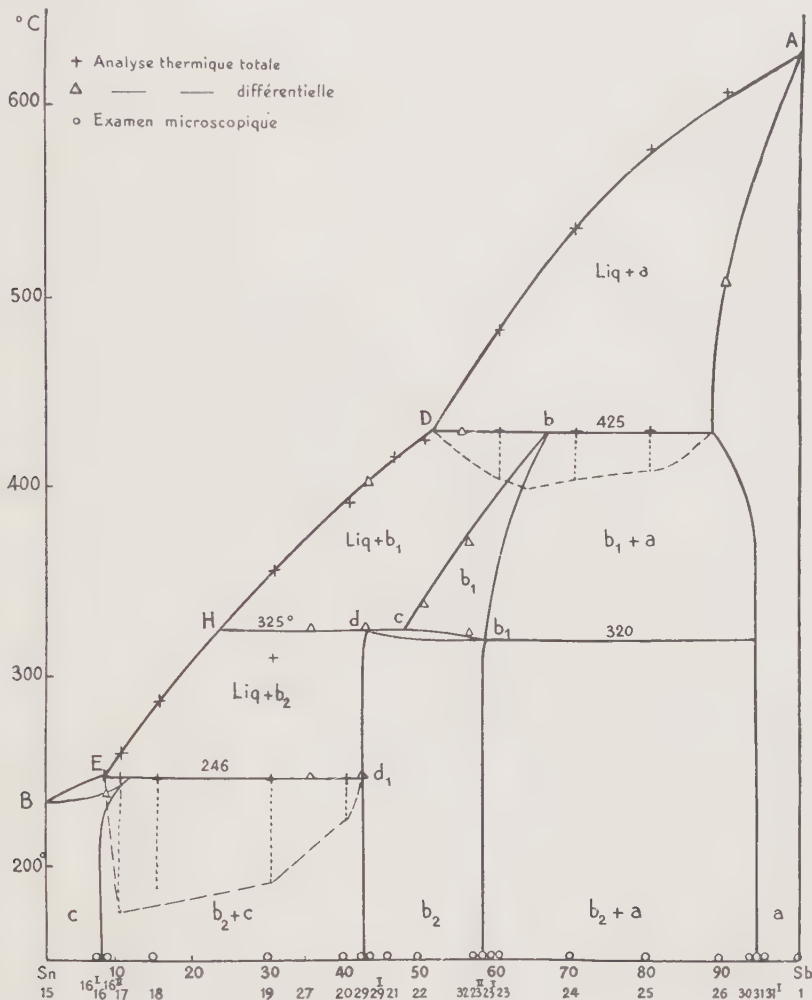


Fig. 9. — Système Sb-Sn (Iwasé-Blondel)

Pour tirer au clair la nature de cette transformation, le système Sb-Sn a été repris très soigneusement par KEIZO IWASÉ, NOBUTOSI AOKI, ATOMI OSAWA (15) qui ont employé l'analyse thermique, l'analyse thermique différentielle, la mesure de la résistance électrique, l'examen microscopique et l'analyse aux rayons X.

Le diagramme proposé par ces auteurs est celui de la *figure 9*. Il comprend trois zones de solution solide de 95 à 100 % Sb, de 42 à 58 % et de 0 à 8 %. Les cristaux limites de ces solutions solides ont reçu des auteurs japonais

les noms suivants : I, II et III, ou α , β , γ , nous les appellerons respectivement a , b et c pour éviter les confusions avec le système Sb-Zn.

Le constituant b à 42 % de Sb (41,39 % atomique) se rapproche de la formule Sb^2Sn^3 .

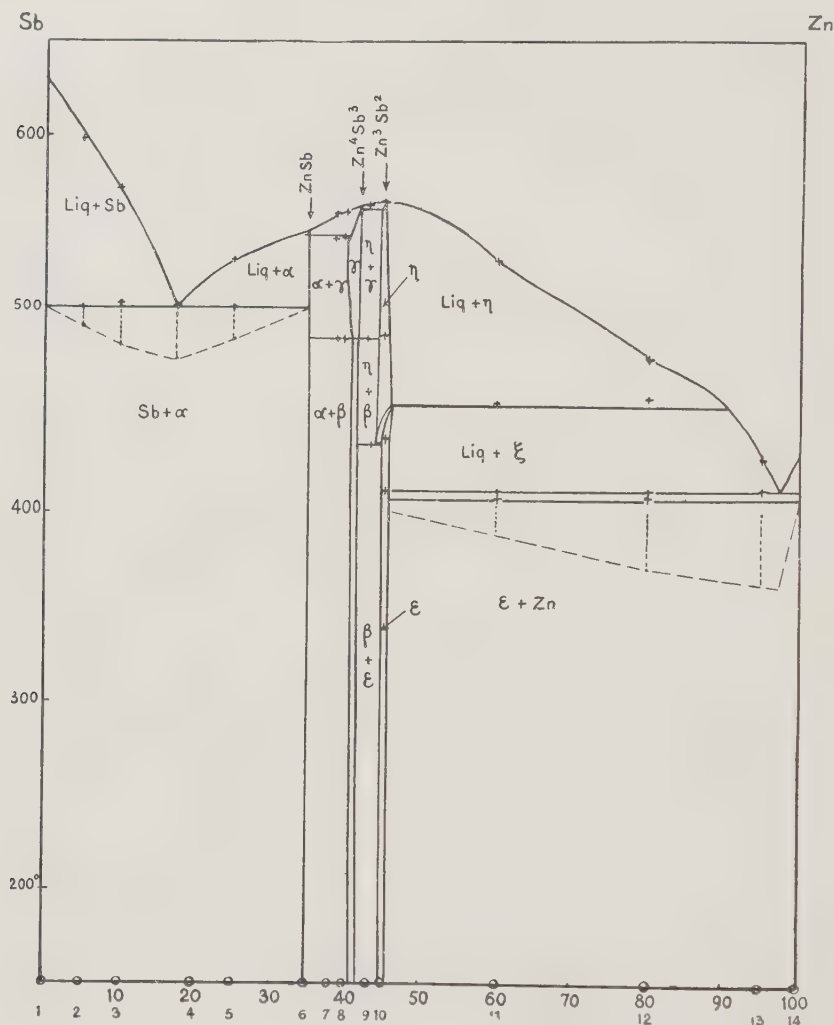


Fig. 10. — Système Sb-Zn (Takei)

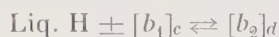
Le constituant a réagit avec le liquide entre 50 et 90 % de Sb pour donner la réaction péritectique $\text{Liq} + a \rightleftharpoons b$ à 425°.

Le constituant b donne entre 8 et 42 % de Sb la réaction péritectique $\text{Liq} + b \rightleftharpoons c$ à 246°.

La transformation trouvée par certains auteurs à 319° avait lieu avec retard. En opérant sur échantillons recuits, les auteurs japonais ont trouvé comme température vraie 325° jusqu'à 58 % de Sb et 320° de 58 à 95 % de Sb. Cette transformation est due à un changement allotropique du constituant b qui

existerait sous deux formes b_1 et b_2 , la première stable au-dessus de 325° , la deuxième stable au-dessous.

Comme la transformation présente un maximum pour 43 % de Sb et s'annule pour les points H et c, il faut admettre que la transformation peut être considérée comme une transformation invariante se faisant péritectiquement comme suit :



$[b_1]_c$ et $[b_2]_d$ représentant la composition des solutions solides au moment de la réaction ⁽¹⁾.

Bien que le travail de K. IWASÉ et de ses collaborateurs ait été fait avec beaucoup de soin, il nous a paru nécessaire de vérifier leurs résultats, avant d'entreprendre l'étude du ternaire.

Il était, en effet, d'une grande importance de savoir exactement si la transformation à 325° était une transformation péritectique donnant naissance à un nouveau constituant comme l'indiquait GUERTLER ou une simple transformation allotropique du constituant b pouvant avoir lieu péritectiquement.

Nous avons repris le diagramme par analyse thermique totale, par analyse thermique différentielle et par examen microscopique.

Nos résultats confirment rigoureusement ceux des auteurs japonais.

Tableau 1

Système Sb-Sn — Analyse thermique totale ⁽²⁾

N° ALLIAGE	Sb %	CRISTAL PRIMAIRE	TRANSFOR- MATION PÉRITECTIQUE	TRANSFOR- MATION VERS 320	TRANSFOR- MATION PÉRITECTIQUE	LONG PALIER
		degrés	degrés	degrés	degrés	cm
15	0	232				
16	8	244				
17	10	259			245	15,8
18	15	287			246	12,5
19	30	357		(305)	246	12
20	40	390		315	246	5,1
21	46	413		317	(246)	3
22	50	424			(240)	1,5
23	60	483	430			4,8
24	70	537	430			4,8
25	80	580	429			4,5
26	90	610	(424)			2,6
1	100	631				

(1) $[b]$ indique une solution solide avec b comme solvant.

(2) Sur tous les tableaux, les températures entre parenthèses sont les températures trouvées au refroidissement indiquant des équilibres instables.

Tableau 2

Système Sb-Sn — Analyse thermique différentielle

N° ALLIAGE	Sb %	TRANSFOR- MATION PÉRITECTIQUE	TRANSFOR- MATION VERS 320°	TROISIÈME TRANSFOR- MATION	RECUIT
		degrés	degres	degrés	
16	8				11 jours à 220°
27	35	247	326		—
29	42	247	327		—
22	50			340	7 jours à 240°
32	56		323	370	11 — à 220°
26	90			510	11 — à 220° puis 7 — à 400°

Les résultats des tableaux 1 et 2 sont reportés sur la *figure 9* qui reproduit le diagramme donné par K. IWASÉ et ses collaborateurs. Les quelques essais d'analyse différentielle que nous avons faits confirment l'existence de la transformation à 325°.

De plus, nous avons retrouvé exactement les mêmes limites de la zone de solution solide *b* de 42 à 58 %. Les points de transformation à 246° trouvés par analyse thermique totale pour les alliages à 46 et 50 % de Sb sont dûs à de faux équilibres et disparaissent par recuit. En effet, on ne les retrouve pas sur les courbes de réchauffement des alliages recuits à 50 et 56 % de Sb, mais ils réapparaissent au refroidissement après fusion. Il en est de même pour l'alliage à 90 % de Sb, en ce qui concerne l'arrêt à 424°.

Après un premier recuit de onze jours à 220°, nous avons encore trouvé une cassure sur la courbe différentielle à 410°, mais après recuit de sept jours à 400°, nous n'avons plus observé de transformation.

II. — Système Sb-Zn

Le diagramme d'équilibre du système Sb-Zn a été déterminé par MÖNKE-MEYER (15), ZEMCZUZYŃ (16) et CURRY (17). Ces trois auteurs admettent l'existence des composés ZnSb et Zn^3Sb^2 qui donnent tous deux naissance à un eutectique, le premier avec Sb (à 20 % de Zn), le second avec Zn (à 97 % de Zn). La région comprise entre Zn^3Sb^2 et ZnSb , ainsi que les nombreuses transformations allotropiques de Zn^3Sb^2 restaient en discussion quand l'étude de ce système fut reprise par TAKEI (18), à l'aide de l'analyse thermique, de la métallographie, de la méthode dilatométrique, de l'étude de la résistance électrique et de l'examen aux rayons X. Le résultat de ce travail, fait avec beaucoup de soin, fut la publication du diagramme de la *figure 10*, sur lequel on constate l'existence d'un nouveau composé défini Zn^4Sb^3 . De plus, les transformations allotropiques de Zn^3Sb^2 , qui présentent au refroidissement des retards considérables, ont été déterminées avec beaucoup d'exactitude à l'aide d'échantillons

recuits. Nous avons adopté ce diagramme pour l'étude du ternaire Sb-Sn-Zn, en y admettant toutefois que le composé ZnSb ne se décompose pas avant sa fusion. Il en résulte, en effet, des travaux récents de ENDO (19) sur la susceptibilité magnétique et de MATUYAMA (20) sur la densité à l'état fondu que ZnSb existe à l'état fondu dans le liquide et que, par conséquent, il ne le décompose pas jusqu'au liquidus comme l'avait déjà montré CURRY.

Afin de nous rendre compte de la façon dont se présentaient au refroidissement et au réchauffement les principales transformations de ce système, nous avons étudié quelques alliages par analyse thermique. Nous n'avions pas encore monté notre dispositif d'agitation si bien que nous avons observé, comme les auteurs précédents, les surfusions considérables que présentent les transformations de ces alliages au refroidissement.

Les températures observées au refroidissement sont marquées entre parenthèses sur le tableau 3.

Tableau 3

N°	Zn %	θ^1	θ^2	θ^3	θ^4	θ^5	θ^6	L
		degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	cm
1	0	630						0
2	5	598				512		5
3	10	572				512		9
4	20					513		14
5	25	535				512		9
6	35		547	490				
7	38	560	546 (543)	493 (497)				
8	40	560	547	492 (490)				
9	43	563		492 (477)	437 (415)			
10	45	565	(549)	494 (484)	440 (420)		410	
11	60	534			459 (429)	411	408 (375)	3
12	80	482			461 ?	412	408 (349)	15
13	95	429				411		18
14	100	420						0

III. — Système Sn-Zn

La courbe des points de fusion du système Sn-Zn fut donnée pour la première fois par HEYCOCK et NEVILLE (21). L'étude de cet alliage fut reprise par CURRY (22), RUDOLFI (23), LORENZ et PLUMBRIDGE (24).

Tous ces auteurs, sauf CURRY qui admet une solution solide à 7 % de Zn, concluent à un simple mélange avec eutectique. Le dernier diagramme proposé est celui de LOSANA et CAROZZI (25), dans lequel ces deux auteurs font intervenir les transformations allotropiques du zinc et de l'étain et admettent deux zones de solution solide au voisinage des métaux purs. L'existence des zones de

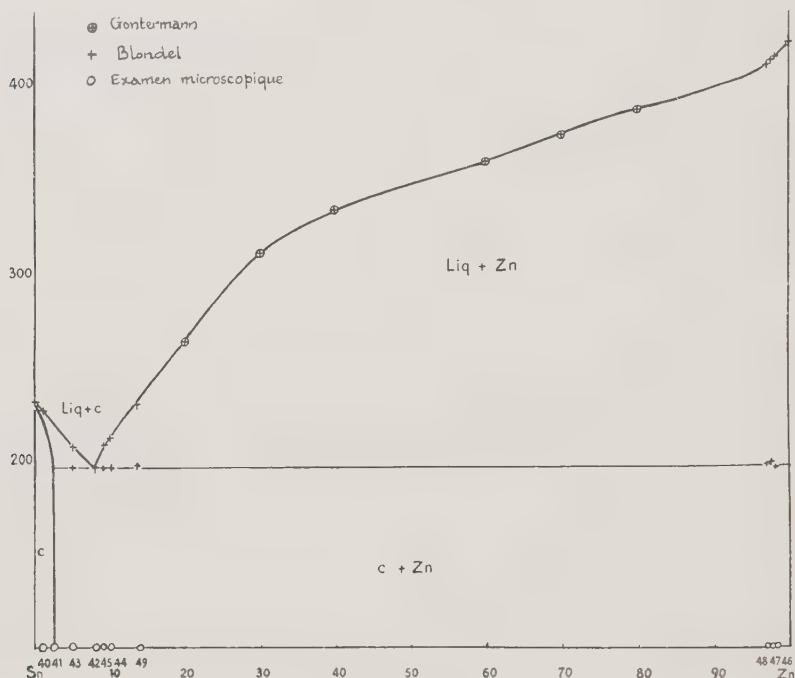


Fig. 11. — Système Sn-Zn

solution solide ne nous ayant pas paru tranchée, nous avons fait quelques essais dans ce sens. Nous avons étudié par analyse thermique des échantillons recuits de six à neuf jours à 180°. Nous avons toujours obtenu un palier eutectique. Par contre, l'examen microscopique d'échantillons recuits davantage (onze jours à 150°) nous ont fait admettre l'existence d'une zone de solution solide allant jusqu'à 2,5 % de Zn (1). De plus, nous avons fait quelques essais pour préciser la composition du mélange eutectique. Nous avons trouvé la composition suivante : Sn 92 %; Zn 8 %, en accord avec LORENZ et PLUMBRIDGE (13,5 % atomique de Zn), mais en désaccord avec LOSANA (9,7 % Zn). La température prise au thermomètre à mercure (voir page 52) fut trouvée être 196°7. Pour le reste du diagramme, nous avons adopté les résultats de LORENZ et PLUMBRIDGE (fig. 11).

(1) L'existence de cette zone a été confirmée par l'étude de la conductibilité électrique, page 61.

Tableau 4

N° ALLIAGE	Zn %	CRISTALLISATION PRIMAIRE	EUTECTIQUE	TRAITEMENT THERMIQUE
		degrés	degrés	
15	0	232		—
40	1	227	(197)	Recuit 7 jours à 180°
43	5	208	197	— 6 —
42	8		196,7*	Non recuit
45	8,7	209	197	Recuit 6 jours à 180°
44	9,7	212	196,7	Non recuit
49	13,5	230	198	—
48	97	408	197	Recuit 6 jours à 180°
47	97,2	410	198	9 —
46	98	412	196	9 —

* Au thermomètre à mercure.

C. — Le DIAGRAMME TERNAIRE Sb-Sn-Zn

I. — Considérations théoriques

Pour faciliter l'exposé des résultats obtenus par analyse thermique, il nous a paru indispensable de faire au préalable un exposé théorique du diagramme en supposant le problème résolu. Pour faire cet exposé, nous avons tiré profit des études théoriques de SAHMEN et VEGESACK (27), IWASÉ (28), GUERTLER (29) et MASING (30).

Nous adopterons les conventions classiques en affectant aux métaux, combinaisons définies, eutectiques et péritectiques, des lettres dont le tableau 5 donnera la signification. Leurs projections sur le triangle des concentrations seront représentées par les mêmes lettres accentuées.

Tableau 5

MÉTAUX	LETTRES	EUTECTIQUES BINAIRES	LETTRES	PÉRITECTIQUES TERNAIRES	LETTRES
Sb	A	Zn-Sn	e_1	c-Zn-ZnSb	p_1
Zn	B	Zn-Zn ³ Sb ²	e_2	b-c-ZnSb	p_2
Sn	C	Sb-ZnSb	e_3	a-b-ZnSb	p_3
COMPOSÉS DÉFINIS		PÉRITECTIQUES BINAIRES			
ZnSb	D	b-c	p_4		
Zn ⁴ Sb ³	F	a-b	p_5		
Zn ³ Sb ²	G	Zn ⁴ Sb ³ -ZnSb	p_6		
b(Sn ³ Sb ²)	K	Zn ³ Sb ² -Zn ⁴ Sb ³	p_7		

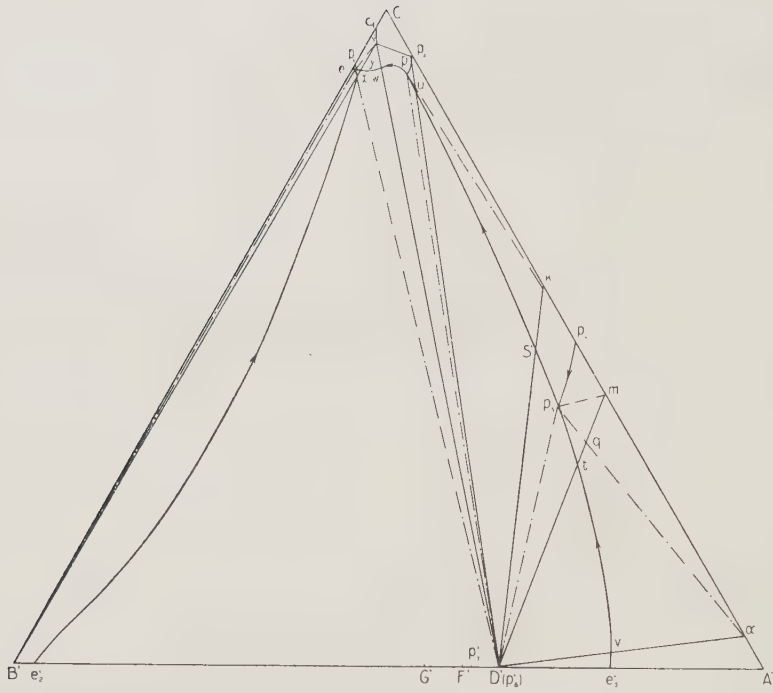


Fig. 12. — Forme générale du diagramme

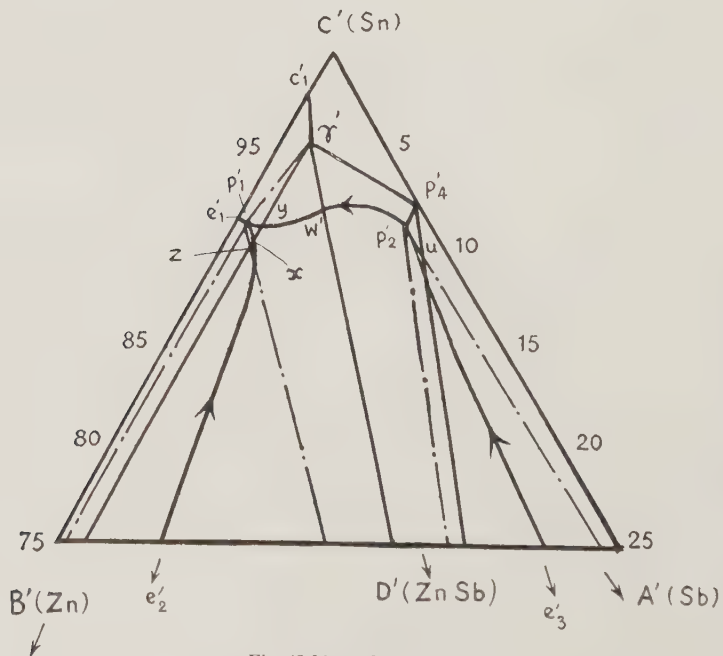


Fig. 12 bis. — Sommet Sn

Les figures 12 et 12 bis donnent la forme générale du diagramme. Ce diagramme ne comporte pas de coupes quasi-binaires. Cependant leur recherche à l'aide des règles données par GUERTLER nous a été utile quand nous avons entrepris notre étude. Nous avons, en effet, constaté que seules les coupes D_1 et D_2 étaient possibles (fig. 13). Si nous considérons, en effet, les composés définis $ZnSb$, Zn^4Sb^3 et Zn^3Sb^2 , b et le cristal limite c , il existe un grand nombre de coupes quasi-binaires possibles suivant que l'on joint ces composés deux à deux. Mais d'après GUERTLER, si deux éléments A et B ne forment entre

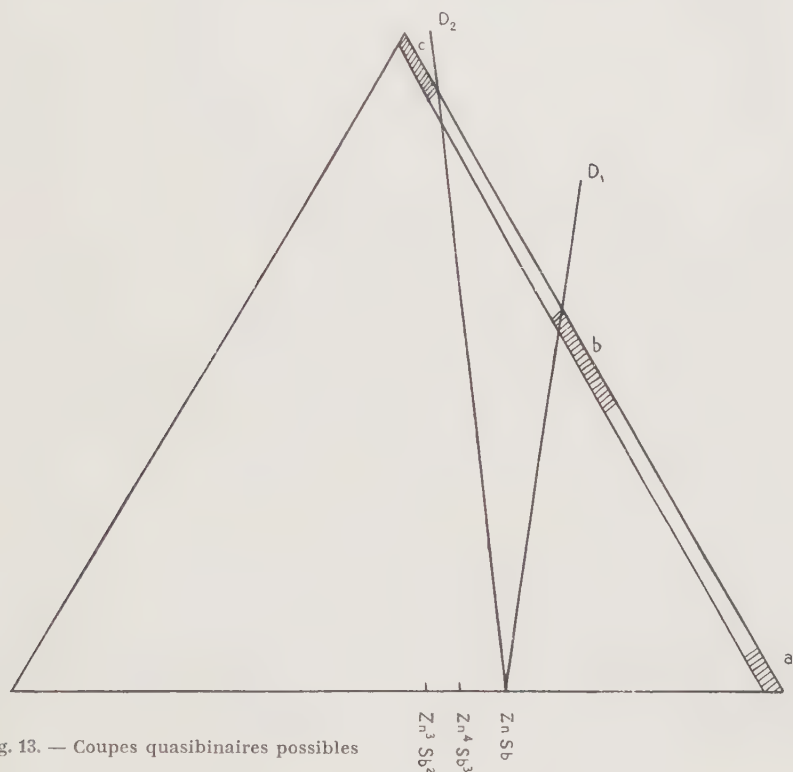


Fig. 13. — Coupes quasibinaires possibles

eux aucun composé (c'est le cas de Zn et Sn), les composés les plus riches en corps C (Sb) parmi tous les composés formés par AC et BC ($Zn-Sb$ et $Sn-Sb$) se comportent l'un par rapport à l'autre comme binaires. Donc la coupe $ZnSb-Sn^3Sb^2$ devait être quasi-binaire, ce qui entraînait l'existence de la coupe quasi-binaire $ZnSb-c$ à l'exclusion de toutes les autres, car d'après GUERTLER, quand deux coupes quasi-binaires se croisent, une seule est possible. Nous étions donc en droit d'attendre que les constituants $ZnSb$, $a[Sb]$ et c ainsi que $ZnSb$, b et c donnent naissance à un équilibre invariant.

C'est ce que notre étude a confirmé, mais nous avons eu affaire non pas à des réactions eutectiques, mais péritectiques.

Les coupes D_1 et D_2 ne sont donc pas des coupes quasi-binaires proprement dites.

Dans le triangle $\gamma'D'B'$, nous devrions avoir théoriquement trois vallées partant des péritectiques p_6 (D), p_7 et de l'eutectique e_2 correspondant respectivement à l'équilibre des liquides doublement saturés $ZnSb-Zn^4Sb^3$, $Zn^4Sb^3-Zn^3Sb^2$ et Zn^3Sb^2-Zn . Ces vallées se couperaient en trois points invariants.

A cause de la surfusion des transformations p_6 et p_7 , ces transformations ne se font pas à température constante et, par suite, les équilibres invariants n'ont pas lieu. Par analyse thermique, nous n'avons mis en évidence que la vallée partant de l'eutectique binaire e_2 et rencontrant la courbe d'équilibre $ZnSb-c$ au point p_1 . En ce point, on trouverait donc un équilibre $ZnSb$, Zn^3Sb^2 , c et Zn , ce qui est une impossibilité.

TAMMAN et DAHL (31) avaient rencontré une semblable impossibilité en étudiant le système $Pb-Sb-Zn$. Ils admettaient un point invariant hypothétique et donnaient comme zones d'équilibre :

1° La zone ayant comme sommets $Pb-ZnSb$ et Zn^3Sb^2 et renfermant à l'équilibre ces trois constituants (point invariant hypothétique).

2° La zone ayant comme sommets $ZnSb-Sb$ et Pb dans laquelle se trouvait l'eutectique ternaire $ZnSb-Pb-Sb$.

Dans le présent travail, la cristallisation secondaire paraissait s'annuler sur les droites joignant D' et G' à p'_1 , ce qui semblait confirmer la coexistence de $ZnSb$ et Zn^3Sb^2 au point p'_1 . Dans le triangle très étroit $D'p'_1G'$, les résultats d'analyse thermique étaient imprécis par suite du retard des transformations péritectiques p_6 et p_7 et des transformations allotropiques à 403° et 437° du système $Sb-Zn$.

La persistance sur les courbes thermiques de l'arrêt correspondant à p_1 jusqu'à la droite $\gamma'D'$ (et même au delà par suite de faux équilibres) confirmée par la mise en évidence par métallographie de plages de péritectique, prouve que le constituant $ZnSb$ réagit au point p'_1 . De plus, l'analyse thermique au réchauffement d'échantillons recuits sur les sections verticales Zn 5 % et Zn 10 %, nous a donné des courbes de cristallisation secondaire s'annulant sur p'_1D' .

Il reste à démontrer la décomposition de Zn^3Sb^2 et de Zn^4Sb^3 qui seraient instables en présence d'étain. Nous trouvons, en effet, sur les courbes d'analyse thermique un arrêt (particulièrement net sur la *figure 2*, All 133 et 131) après la cristallisation primaire de Zn^3Sb^2 . Cet arrêt correspondrait au rejet de Zn par les premiers cristaux de Zn^3Sb^2 suivant la réaction invariante $Zn^3Sb^2 \rightarrow 2 ZnSb + Zn$.

Zn^4Sb^3 se décomposerait d'une façon analogue : $Zn^4Sb^3 \rightarrow 3 ZnSb + Zn$. Le zinc libéré resterait dans le liquide et se déposerait en dépôt secondaire. Cette décomposition a déjà été signalée par HALLA, NOWOTNY et TOMPA (32) qui, en examinant aux rayons X et en étudiant la densité du composé Zn^3Sb^2 , admettent sa décomposition en $ZnSb$ aux basses températures.

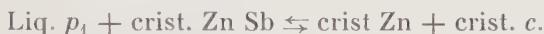
On retrouve cependant les transformations allotropiques caractéristiques de Zn^3Sb^2 , mais ce fait est dû à ce que la décomposition de Zn^3Sb^2 n'est pas totale et que la plus grande partie de l'antimoine reste combinée au zinc sous

cette forme instable. On peut ensuite par recuit suffisant faire rejeter du zinc par les cristaux de Zn^3Sb^2 instable.

C'est ce que nous sommes arrivés à mettre en évidence au microscope sur certains échantillons recuits (*fig.* 23 et 24, pl. VI).

On est donc en droit d'admettre que dans la région $\text{D}'\gamma'\text{G}'$ le même processus de décomposition a lieu pour Zn^4Sb^3 qui se transforme ensuite en ZnSb (cette zone étant de très faible étendue, nous ne marquerons pas cette transformation sur les sections verticales). Dans le triangle $\text{G}'\gamma'\text{B}'$, il cristallise d'abord Zn^3Sb^2 instable dont les transformations allotropiques sont visibles, puis ce composé se décompose en ZnSb . A la température de p_1 , il ne reste plus en présence que ZnSb-Zn et c .

Le point p_1 est très voisin de l'eutectique binaire e_1 . A l'aide de l'analyse différentielle, nous avons précisé qu'il s'agissait d'un point péritectique ternaire. Il se trouve en effet en dehors du triangle formé par les constituants de la réaction péritectique :



Le point ayant la température de fusion la plus basse de tout le système est donc l'eutectique binaire e_1 .

Comme le système ternaire Sb-Sn-Zn comporte trois points péritectiques ternaires et de nombreuses transformations allotropiques, nous allons exposer théoriquement ces différents cas avant de passer à l'énumération des nappes de cristallisation.

Cas d'un péritectique ternaire avec zone de solution solide. — Pour plus de commodités, nous allons étudier le cas du péritectique p_3 (*fig.* 14). (Les péritectiques p_1 et p_2 se comportent de la même façon). Pour faire cet exposé, nous utiliserons la projection conique de centre D' sur le plan $\text{A}'\text{C}'-t$. Pour obtenir cette projection, nous ferons glisser les droites de projection parallèlement au plan $\text{A}'\text{D}'\text{C}'$, le long de l'arête du prisme $\text{D}'t$ et s'appuyant sur les courbes de l'espace à projeter. En faisant la projection à la température de 395° qui est celle du point p_3 , on obtient la courbe $p''_3e''_3$.

Considérons le refroidissement d'un liquide de composition a dans la zone $m'_1p'_3p'_5$. Il cristallise d'abord des cristaux mixtes a jusqu'à ce que le liquide restant atteigne la température déterminée par le point b de la courbe p_5p_3 .

A ce moment, un cristal mixte de la série $\alpha\alpha_n$ est en équilibre avec le liquide. Le point qui représentera sa composition sera $a'x$ qui est aligné avec a' et b' . De b , le liquide se déplace sur la courbe p_5p_3 pendant que les cristaux mixtes de la série $\alpha\alpha_n$ réagissent avec le liquide pour donner des cristaux b .

Le point c représente les cristaux a consommés. Leur composition est donnée à ce moment par le point m'_x (projection de l'intersection des courbes $p''_3e''_3$ et mm_n), c' doit être aligné avec m'_x et a' . Puisqu'au point c' , il y a disparition des cristaux a , le liquide doit quitter la courbe limite $p'_5p'_3$. Le point représentatif du liquide doit pénétrer dans la zone $p'_5p'_3s's''_1$ et il atteint la

courbe p_3s au point d . A partir du point d , il cristallise à côté de b des cristaux de ZnSb jusqu'en un point e .

On peut montrer de la même façon que les liquides pris dans la zone $m'_1qp'_3$ atteignent également la courbe p_3p_3 , se déplacent sur cette courbe

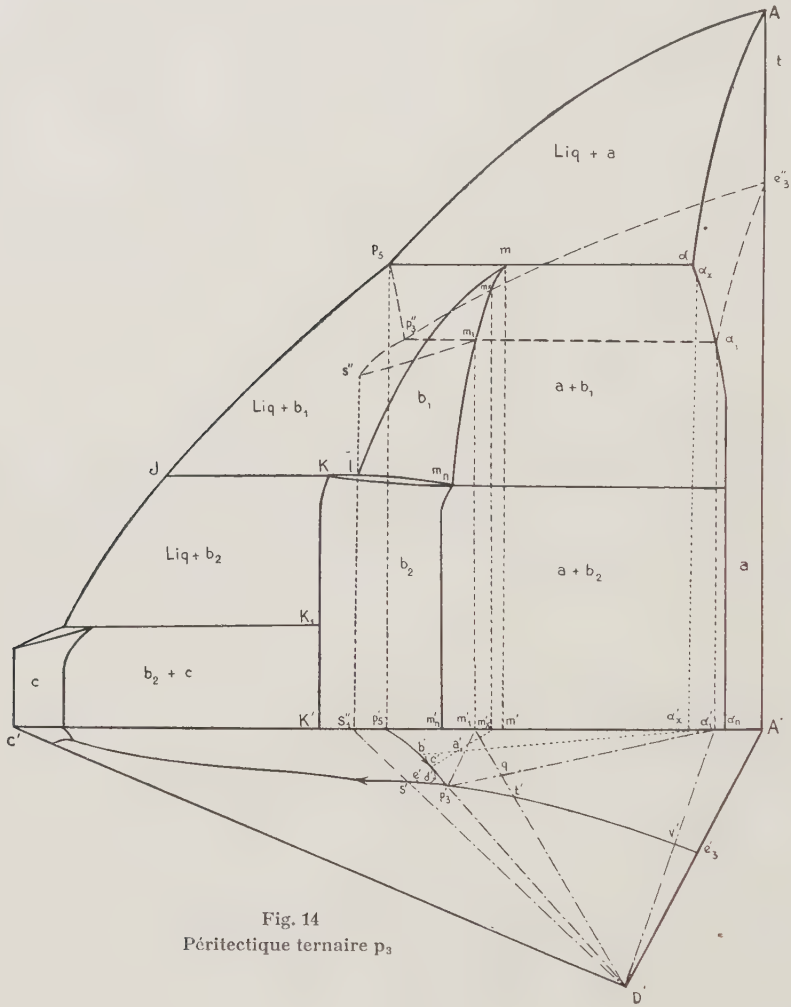


Fig. 14
Périectique ternaire p_3

jusqu'au point p_3 et après transformation des cristaux a (a_1) en m_1 , se déplacent encore sur la courbe p_3s .

Dans la région qp'_3t' , les liquides atteignent les courbes d'équilibre avec la région $D'v'p'_3$. La formation des cristaux b se fait d'abord au point p_3 d'où le liquide part pour parcourir la droite p_3s .

Les trois régions $m'_1p'_3p'_5$, $m'_1qp'_3$ et qp'_3t' ont donc la propriété commune que la fin de la cristallisation se fait en un point de la courbe p_3s .

Les liquides dont la composition se trouve dans la région $\alpha'_1 m'_1 t'v'$ ont une trop faible teneur en étain pour que tous les cristaux a se transforment en cristaux b . On voit facilement que la fin de la cristallisation se fait toujours au point p_3 .

Les liquides compris sur $\alpha'_1 q$ parviennent directement en p_3 (ligne des paliers maximums). Les liquides compris dans la zone $\alpha'_1 m'_1 q$ rencontrent d'abord la courbe $p_5 p_3$ et ceux de la zone $\alpha'_1 q t'v'$ la courbe $e_3 p_3$.

A partir des liquides des régions $D'v't'$ et $D't'p'_3$, il cristallise d'abord ZnSb et le cours de la cristallisation est le même que dans les régions voisines $\alpha'_1 q t'v'$ et $q t'p'_3$.

Dans les régions $D'e'_3 v'$, $A'\alpha'_1 v'e'_3$, $D's'p'_3$ et $p'_5 p'_3 s's''_1$, la cristallisation se fait comme dans les systèmes à cristaux mixtes sans lacune de miscibilité.

On a donc au total onze zones de stabilité. La surface horizontale de l'équilibre invariant s'étend sur la région $D'\alpha'_1 m'_1 p'_3$. En portant les temps d'arrêt, on obtient une pyramide dont la base est $D'\alpha'_1 m'_1 p'_3$ et dont le sommet se trouve au-dessus de q , point de rencontre des diagonales de la base.

La réaction au point p_3 se fait suivant l'équation :



Au point q la réaction se fait sans résidu (de gauche à droite au refroidissement).

Construisons maintenant les surfaces de cristallisation secondaire.

Dans la région $D'e'_3 p'_3 s'$, la cristallisation de a à côté de D (ZnSb) se fait sur la surface réglée obtenue en faisant glisser parallèlement à la base $A'D'K'$, une droite s'appuyant sur la courbe $e_3 p_3$ et la verticale $D't$. Dans la région $A'e'_3 p'_3 \alpha'_1$, on obtient la cristallisation secondaire de D à côté de a en faisant glisser parallèlement à la base $A'D'K'$, une droite s'appuyant sur la courbe $e_3 p_3$ et sur la courbe $e''_3 \alpha_1$. Les zones du commencement de la transformation de a en b sur la courbe $p_5 p_3$ sont obtenues en faisant glisser une droite parallèlement à la base sur la courbe de l'espace $p_5 p_3$ et la courbe $\alpha_1 \alpha$. Ces deux surfaces se coupent suivant $\alpha_1 p_3$.

La surface donnant les températures auxquelles les liquides abandonnent la courbe limite $p_5 p_3$ est déterminée en faisant glisser une droite parallèlement à la base sur la courbe $p_5 p_3$ et sur $m_1 m$. Cette surface coupe le plan de base suivant $m_1 p_3$.

Les surfaces de cristallisation secondaire de D à côté de b sont obtenues en faisant glisser parallèlement à la base une droite s'appuyant sur $p_3 s$ et $m_1 s''$.

Nous venons de décrire la marche de la cristallisation à la température du péritectique p_3 ; par suite de la diffusion, la limite des zones de stabilité varie au cours du refroidissement.

L'examen de la *figure* 14 montre suffisamment qu'à la température ordinaire les limites de solution solide α_1, m'_1, s''_1 , sont reportées respectivement

en α_n , m'_n et K' et que, par conséquent, les domaines à deux constituants $\text{ZnSb} + b$ et $\text{ZnSb} + a$ seront $D'm'_nK'$ et $D'\alpha_nA'$, ce qui a été confirmé par l'examen microscopique d'échantillons recuits.

Dans le cas étudié (p_3), la composition de m_x et α_x est donnée par 65 % Sb et 92 % Sn, à la température de l'équilibre invariant (395°) et par 58 % Sb et 95 % Sn à la température ordinaire.

Dans le cas de p_2 et p_1 , la diffusion des cristaux mixtes n'intervient pas.

Cas d'une transformation allotropique. — Le système ternaire Sb-Sn-Zn présente de nombreuses transformations allotropiques. Pour ne pas compliquer le diagramme, nous ferons abstraction des transformations allotropiques du zinc ($\text{Zn } \alpha \rightleftharpoons \text{Zn } \beta$ à 170° et $\text{Zn } \beta \rightleftharpoons \text{Zn } \gamma$ à 348°) et de l'étain $\text{Sn } \alpha \rightleftharpoons \text{Sn } \beta$ à 18° et $\text{Sn } \beta \rightleftharpoons \text{Sn } \gamma$ à 161° , d'autant plus que cette dernière transformation à 161° n'a jamais été mise en évidence d'une manière certaine et qu'au contraire elle semble bien d'après des recherches récentes (TRAVERS et HOUOT (33), GUICHARD et FOURNOUT (34)) ne pas correspondre à la réalité, pour ne tenir compte que de la transformation b_1 en b_2 à 325° et des transformations de Zn_3Sb_2 instable ($\eta \rightleftharpoons \xi$ à 455° et $\xi \rightleftharpoons \epsilon$ à 405°).

Le cas des transformations allotropiques dans un système ternaire a été étudié par K. IWASÉ (28). Nous avons cru bon de rappeler sa démonstration qui explique les cas où à première vue, la règle des phases semblerait en défaut.

On sait que les équilibres à pression constante avec échange de chaleur sont régis par la fonction de Gibbs :

$$\zeta = u - TS + Pv$$

dans laquelle u est l'énergie interne, T la température absolue, S l'entropie, P la pression et v le volume du système.

On démontre thermodynamiquement qu'à température et pression constantes, le système est en équilibre stable, quand la fonction ζ est minima. Ceci est expliqué par la relation $(d\zeta)_{T,P} \leq 0$.

Considérons le cas où les trois constituants A, B, C du système ternaire sont miscibles en toutes proportions. Nous pouvons représenter la valeur de ζ de chaque liquide ternaire pour l'unité de masse par une verticale élevée sur le triangle de base au point représentatif du système (*fig. 15*). On obtient ainsi une surface : la surface ζ qui coupe les systèmes binaires suivant les courbes latérales, lieux des valeurs de ζ des systèmes binaires. Ces courbes coupent les axes des constituants en des points représentant la valeur de ζ de ces constituants à l'état liquide, soient A'' , B'' , C'' . A l'état solide, la valeur de ζ sera représentée par les points A' , B' , C' . Si A' se trouve en dessous de A'' , on peut mener de A' des tangentes à la surface ζ . On obtient un cône qu'on appellera le cône A' . Dans la région comprise entre la surface ζ et le cône A' , un mélange de A et de liquide ternaire est plus stable qu'un liquide ternaire ayant même composition initiale. Supposons que le constituant A subisse le changement allotropique $A_1 \rightarrow A_2$.

Au point de transformation T, les valeurs de ζ des deux modifications A_1 et A_2 sont égales. Au-dessus de T, c'est A_1 qui est stable, donc le cône A_1 est au-dessous du cône A_2 ; au-dessous de T c'est le contraire et au point T les deux cônes coïncident. Puisque la transformation dépend de la position relative de A_1 et A_2 à la même température et est indépendante des autres phases, il arrive qu'à température constante, le mélange contenant le composant A présente un équilibre invariant.

La figure 15 représente les cônes A_1 et A_2 et leurs projections pour une température supérieure au point de transformation. L'examen de la figure montre que la courbe 2 — 2 se trouve à l'intérieur de l'aire A'' 1 — 1, donc la coexistence d'un cristal A_2 et d'un liquide ternaire sur la courbe 2 — 2 est instable.

Le système doit se transformer de façon à donner un cristal A_1 et un liquide ternaire sur la courbe 1 — 1. Au-dessous du point de transformation T, le système évoluerait en sens inverse.

On aura donc à la température de transformation un arrêt correspondant à la transformation de A_1 en A_2 et dont la durée sera proportionnelle à la quantité de A_1 . Si l'on considère, par exemple, la section Ib (fig. 25), on voit que la transformation de η en ξ se fait sur une horizontale à 455°, bien que sur cette droite d'après la règle des phases, on ait $v = 3 + 1 - 3 = 1$.

Pour la transformation b_1 en b_2 (fig. 29 et 30), nous préférons admettre dans la zone $\text{ZnSb} + b$ deux lignes entre lesquelles les deux formes b_1 et b_2 seraient en équilibre, cette représentation est plus correcte pour une réaction à l'état solide.

Description du diagramme. — La figure 12 montre la forme générale du diagramme.

Surface de cristallisation primaire. — Cette surface représentant tous les liquides en équilibre avec une seule phase solide comprend cinq nappes :

Surface de dépôt de	$a [\text{Sb}]$	dont la projection est	$p'_5 p'_3 e'_3 A'$
—	b	—	$p'_5 p'_3 p'_2 p'_4$
—	$c [\text{Sn}]$	—	$p'_4 p'_2 p'_1 e'_1 C'$
—	Zn	—	$e'_1 p'_1 e'_2 B'$
—	Zn Sb	—	$e'_3 p'_3 p'_2 p'_1 e'_2$

(Sur cette dernière se dépose Zn^3Sb^2 instable dans la région $D'p'_1 e'_2$).

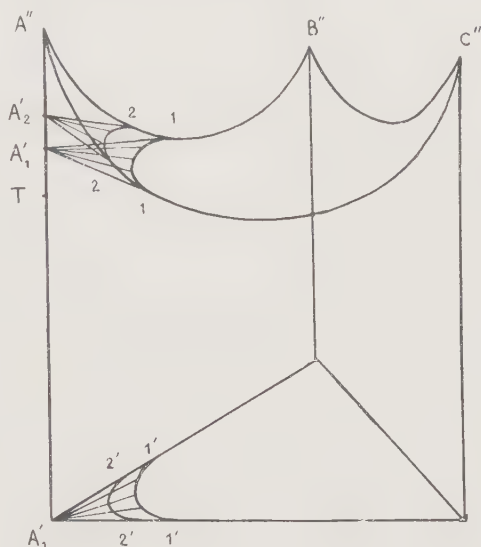


Fig. 15. — Cas d'une transformation allotropique

Les nappes de cristallisation primaire se coupent deux à deux suivant les courbes d'équilibre univariants $e'_3p'_3$, $p'_5p'_3$, $p'_3p'_2$, $p'_4p'_2$, $p'_2p'_1$ et $e'_1p'_1$ qui se rencontrent elles-mêmes aux points invariants p_3 , p_2 et p_1 où ont lieu les équilibres suivants :

- (p_3) Liq. p_3 + crist. $a \rightleftharpoons$ crist. b + crist. Zn Sb
 (p_2) Liq. p_2 + crist. $b \rightleftharpoons$ crist. c + crist. Zn Sb
 (p_1) Liq. p_1 + crist. Zn Sb $\rightleftharpoons$ crist. Zn + crist. c .

Surface de cristallisation secondaire. — Elle comprend :

1° Six surfaces conoïdes projetées en :

$D' e'_3 p'_3$,	correspondant à la cristallisation de	ZnSb + a	le long de	$e_3 p_3$
$D' p'_3 p'_2$,	—	—	ZnSb + b	— $p_3 p_2$
$D' p'_2 p'_1$	—	—	ZnSb + c	— $p_2 p_1$
$B' p'_1 e'_1$	—	—	Zn + c	— $p_1 e_1$
$B' e'_2 p'_1$	—	—	Zn + ZnSb	— $e_2 p_1$
$D' e'_2 p'_1$	—	—	ZnSb + Zn	— $e_2 p_1$

Ces surfaces sont engendrées par une droite s'appuyant sur la verticale D' ou B' d'une part, et sur les courbes e_3p_3 , p_3p_2 , p_2p_1 , e_2p_1 et p_1e_1 d'autre part, tout en se déplaçant parallèlement au plan des concentrations.

2° Sept surfaces réglées projetées en :

$A'e'_3p'_3z'$	correspondant à la cristallisation de	$a + \text{ZnSb}$	le long de	e_3p_3 (e''_3z_1 , e_3p_3)
$\alpha'p'_3p'_5$	—	—	$a + b$	— p_3p_5 (αz_1 , p_3p_5)
$m't's'k'$	—	—	ZnSb + b	— m_1s'' (m_1s'' , p_3s)
$k's'p'_2$	—	—	ZnSb + b	— sp_2 ($s''K_1$, p_3p_2)
$k'p'_4p'_2$	—	—	$b + c$	— p_4p_2 ($s''K_1$, p_4p_2)
$p'_4p'_2p'_1\gamma'$	—	—	ZnSb + c	— p_2p_1 ($p_4\gamma$, p_2p_1)
$c_1\gamma'p'_1e'_1$	—	—	$c + \text{Zn}$	— p_1e_1 ($c_1\gamma$, p_1e_1)

Ces surfaces sont engendrées par une droite se déplaçant parallèlement au plan des concentrations et s'appuyant sur les courbes indiquées entre parenthèses.

On comprendra mieux comment sont engendrées ces surfaces en se reportant à la *figure* 14 et aux considérations de la page 23.

c) Plans de cristallisation ternaire.

Suivant les régions du diagramme, les zones de cristallisation secondaire sont limitées à leur partie inférieure par un plan péritectique représentant les zones de cristallisation ternaire correspondant aux équilibres des points p_1 , p_2 ou p_3 .

Suivant la composition du mélange initial, la cristallisation se termine ou ne se termine pas à la température du plan péritectique.

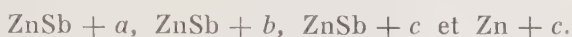
Dans ce dernier cas, le point figuratif de l'alliage rencontre une nouvelle zone de cristallisation secondaire avant un nouveau plan péritectique où s'achève la solidification.

Au point p_3 correspond le plan $D'\alpha'm'p'_3$, le sommet de la pyramide des temps d'arrêt se trouve en q .

Au point p_2 correspond $D'K'p'_4p'_2$ avec le sommet en u .

Au point p_1 correspond $\gamma'D'B'p'_1$ avec le sommet en z .

Enfin les zones $D'A'\alpha'$, $D'm'k'$, $D'p'_4\gamma'$ et $B'\gamma'c'_1$ correspondent à des domaines à deux phases qui sont respectivement :



En résumé, si nous récapitulons les surfaces de cristallisation, nous trouvons :

- 5 nappes de cristallisation primaire;
- 6 surfaces conoïdes de cristallisation secondaire;
- 7 surfaces réglées;
- 3 plans péritectiques horizontaux;
- 1 nappe quelconque correspondant à la fin de la solidification des cristaux mixtes ternaires $c[\text{Sn}]$ ⁽¹⁾.

II. — Résultats de l'analyse thermique totale.

Le tracé du diagramme a été fait en construisant neuf sections verticales des nappes de cristallisation parallèlement au système Sn-Zn.

Dans chaque section, la teneur en antimoine est donc constante.

La première a été faite pour 5 % de Sb, la deuxième pour 10 %, les suivantes s'échelonnant de 10 % en 10 %. A l'aide des points obtenus sur ces sections, nous avons construit deux autres familles de sections, parallèles aux deux autres systèmes Sb-Zn et Sb-Sn et s'échelonnant également de 10 % en 10 %. De plus, nous avons fait de nombreux points supplémentaires aux environs de p_3 et surtout au voisinage du sommet Sn. On trouvera la répartition des alliages étudiés par analyse thermique sur la *figure 16*.

Nous ne pouvons reproduire toutes les sections qui ont été construites.

Nous représenterons seulement les sections à teneur constante en antimoine, sauf Sb 90 %, les sections à teneur en étain suivantes : 5, 10, 25, 80 et 90 % et les sections à teneur en zinc à 5 et 10 %.

(1) Pour simplifier, nous avons toujours désigné par c l'ensemble des cristaux mixtes donnés par l'étain sans nous occuper de la concentration du cristal qui se dépose (de même pour la solution solide b).

a) Sections parallèles à Sn-Zn.

SECTION I (Sb 5 %)

La figure 17 indique les cristaux en présence dans les différentes régions de la section. En se reportant au diagramme d'ensemble, on voit que :

— les courbes mn , no , op et pq sont des intersections par le plan I des nappes de cristallisation primaire projetées en $p'_4p'_2p'_1e'_1C'$, $e'_3p'_3p'_2p'_1e'_2$, $e'_1p'_1e'_2B'$.

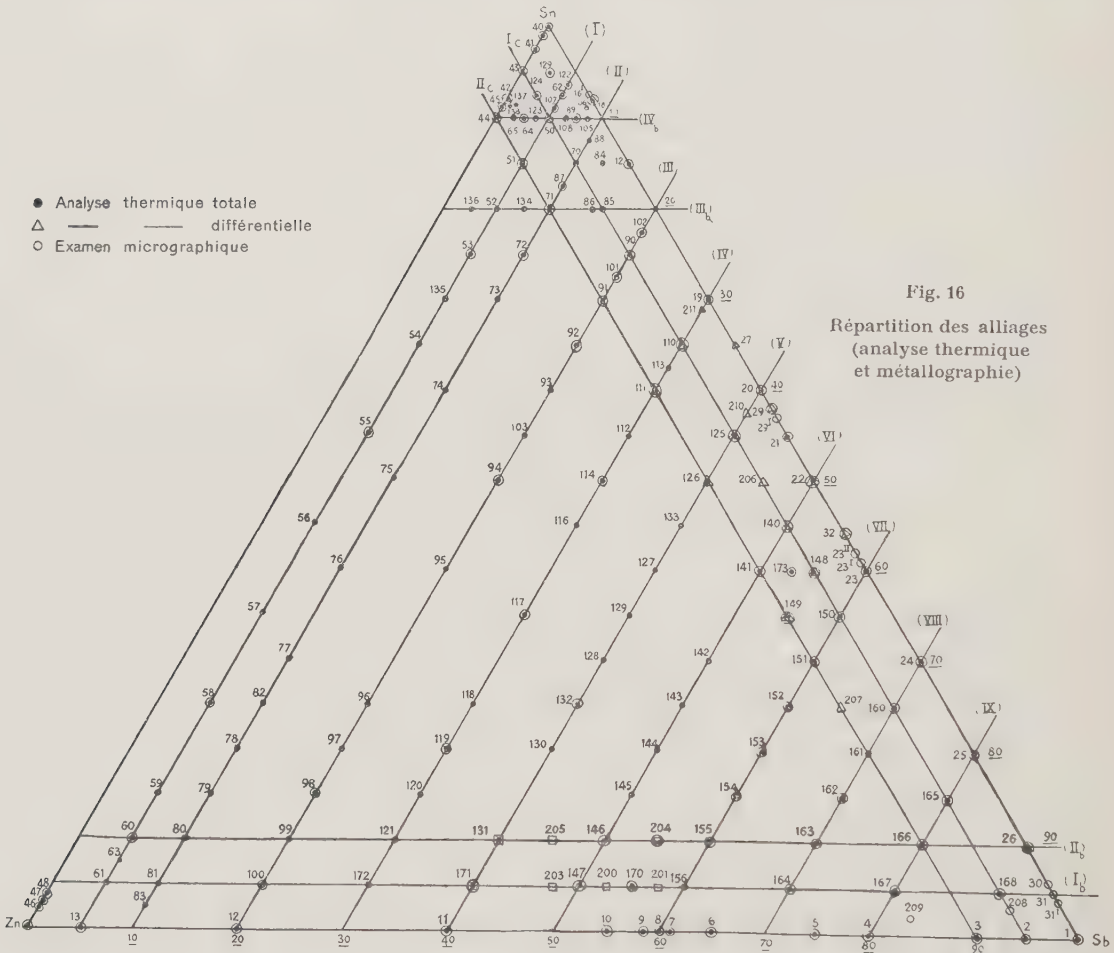


Fig. 16
Répartition des alliages
(analyse thermique
et métallographie)

— les points n , o et p sont les intersections par le plan P des courbes p_2p_1 et e_2p_1 ;

— les courbes sn , nu et uov sont les intersections des surfaces de cristallisation secondaire projetées en $\gamma'p'_4p'_2p'_1$, $D'p'_2p'_1$ et $D'p'_1e'_2$.

— la courbe rs est la limite de la fin de cristallisation de la solution solide ternaire $c[Sn]$;

— le point u est à l'intersection des deux surfaces de cristallisation secondaire $D'p'_2p'_1$ et $D'p'_1e'_2$, conoïdes qui se coupent suivant la droite $D'p'_1$.

— l'horizontale tx est l'intersection du plan péritectique p_1 . Nous voyons que la température de p_1 est $197^{\circ}5$.

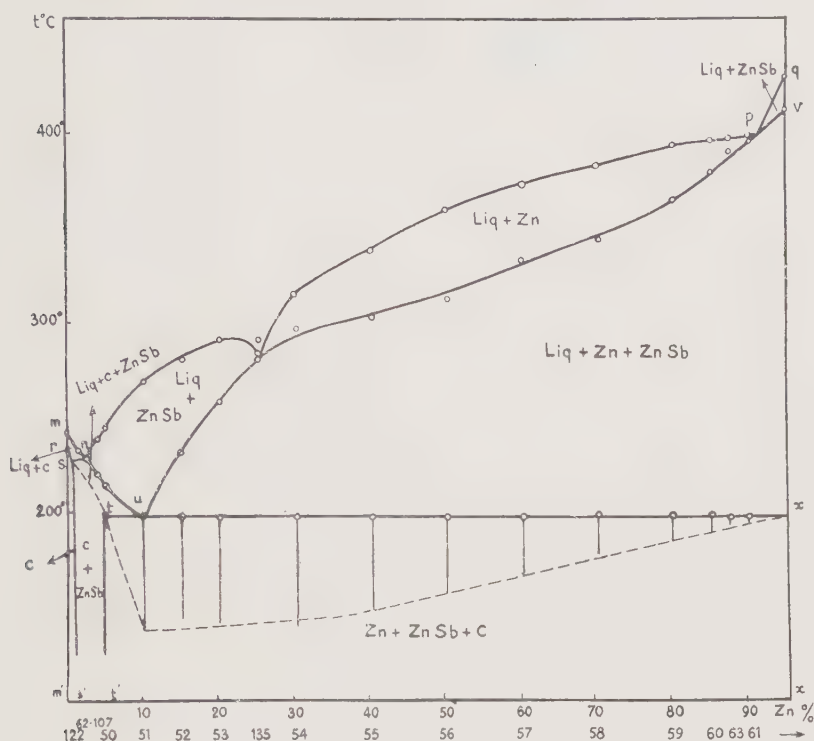


Fig. 17. — Section I (Sb 5 %)

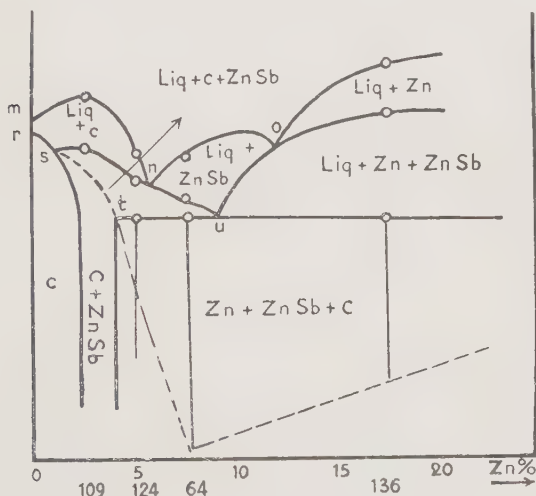


Fig. 17 bis. — Section Sb I bis (Sb 2,5 %)

D'après cette section, le domaine de la solution solide ternaire est très faible (1,5 % Zn). Le domaine à deux constituants est limité à t (très voisin de 5 % Zn). Le reste de la section constitue un domaine à trois constituants.

La constitution finale peut donc se résumer comme suit entre :

$m' \text{ et } s' : (c)$
 $s' \text{ et } n' : (c) + (c + \text{ZnSb})$
 $n' \text{ et } t' : (\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + c)$
 $t' \text{ et } u' : (\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + c) + (\text{ZnSb} + c + \text{Zn})$
 $u' \text{ et } o' : (\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn} + c)$
 $o' \text{ et } p' : (\text{Zn}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn} + c)$
 $p' \text{ et } x' : (\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn}) + (\text{Zn} + \text{ZnSb} + c).$

Pour rendre plus clair le tracé au voisinage du sommet Sn, nous avons préféré donner au lieu d'un agrandissement de cette partie de la section, le tracé de la section I *bis* (Sb = 2,5 %) qui est identique.

Les résultats de l'analyse thermique des sections I et I *bis* sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6
Sections I *bis* (Sb 2,5 %) et I (Sb 5 %)

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	L	L
	Zn	Sn					GRANDE VITESSE	PETITE VITESSE
			degrés	degrés	degrés	degrés	cm	cm
109	2,5	95	244	233	(206)	(197,5)	19	
124	5	92,5	221	210		197,5	30	
64	7,5	90	220	201		197,5	50,2	
136	17,5	80	256	237		197,5	57,7	
122	1,5	93,5	233		(206)	(197,5)		(3)
62	2,5	92,5	227		(208)	(197,5)		(8)
107	4	91	238	220	(208)	(197,5)		(8,7)
50	5	90	244	214		197,5		12
51	10	85	269			197,5		30
52	15	80	280	231		197,5		28
53	20	75	290	257		197,5		31
135	25	70	283	280		197,5		
54	30	65	315	297		197,5		29,7
55	40	55	337	302		197,5		25,4
56	50	45	359	311		198		22,4
57	60	35	371	332		198		16,9
58	70	25	381	343		197,5		12,9
59	80	15	393	364		198		8
60	85	10	395	379		197,5		5
63	87,5	5,5	395	390		197,5		3
61	90	5	398	394		195		1,6

SECTION II (Sb 10 %)

Cette section, présentant exactement les mêmes domaines de stabilité que la section III, nous ne la décrirons pas et nous renvoyons à l'étude de cette dernière.

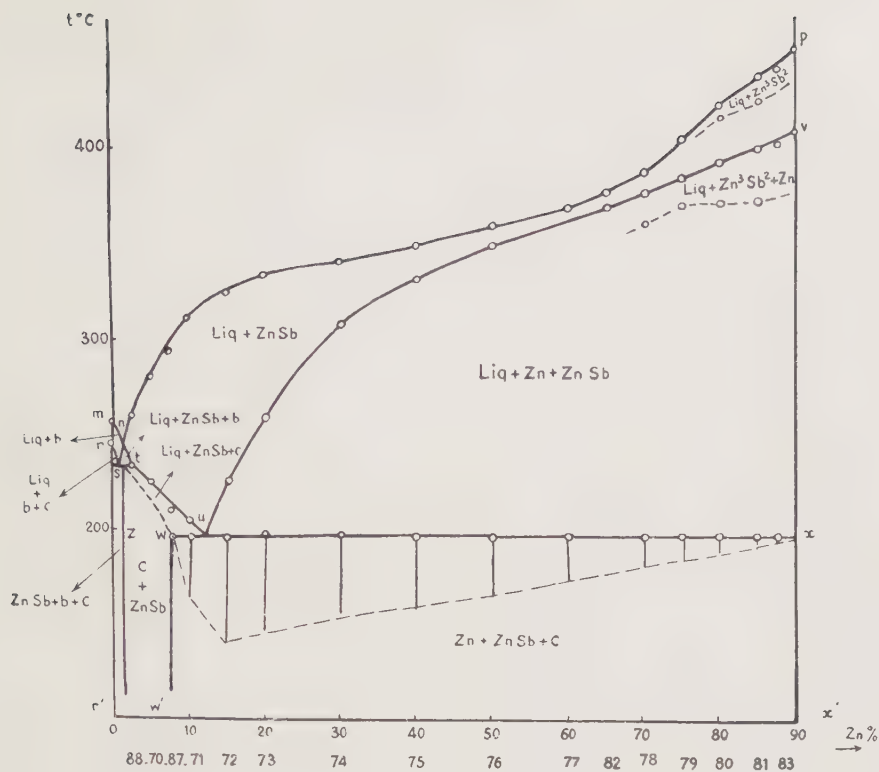


Fig. 18. — Section II (Sb 10 %)

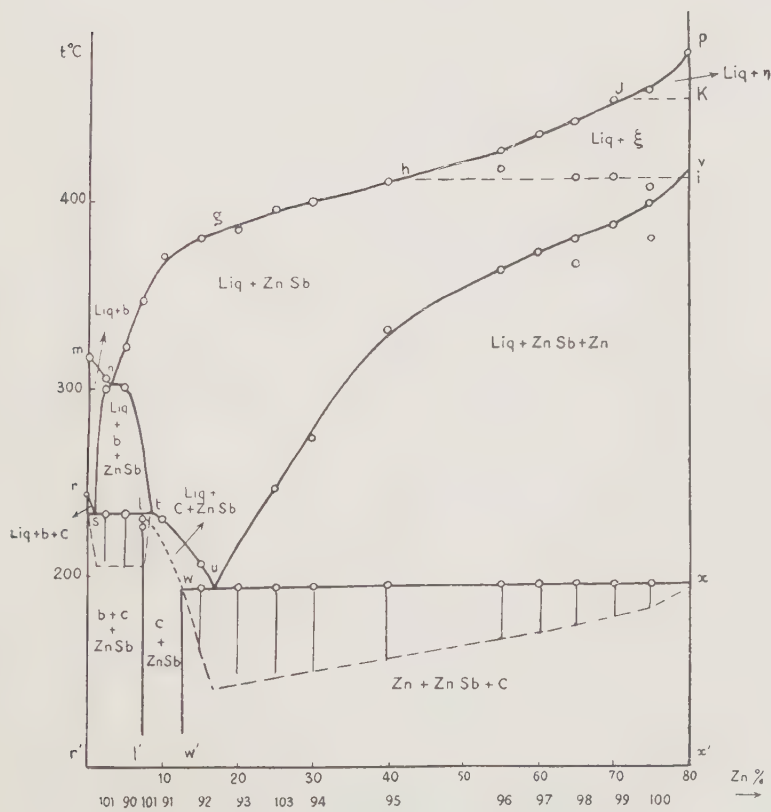


Fig. 19. — Section III (Sb 20 %)

Les résultats de l'analyse thermique sont donnés dans le tableau 7 et figure 18.

Tableau 7
Sections II (Sb 10 %) et III (Sb 20 %)

NUMÉRO de L'ALLIAGE	COMPOSITION		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	L
	Zn	Sn	degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	cm
88	2,5	87,5	260		234	(205)	(197,5)	(2)
70	5	85	281		227	(208)	(197,5)	(6)
87	7,5	82,5	294		211		(197,5)	(13)
71	10	80	312		206		197,5	18
72	15	75	325		227		197,5	30
73	20	70	335		259		199	27
74	30	60	341		309		199	21,5
75	40	50	350		332		197,5	20,4
76	50	40	360		350		197	17,6
77	60	30	370				197	13,2
82	65	25	379		371		197,5	9,6
78	70	20	390		377	(361)	197,5	8,4
79	75	15	407		386	(372)	197	7,3
80	80	10	425		395	(372)	197	5,8
81	85	5	440		403	(374)	195	3
83	87,5	2,5	442		404	(373)	197	1
102	2,5	77,5	306		301	236	(197)	10,2 (p_2)
90	5	75	324		302	235		13 (p_2)
101	7,5	72	347		230	228	(195)	(2) (p_1)
91	10	70	371		232		(197,5)	(3,8)
92	15	65	382		204		197,5	16,7
93	20	60	384				197,5	20
103	25	55	398		248		197,5	25,7
94	30	50	400		269		197,5	20,1
95	40	40	410		331		197,5	17,3
96	55	25	427	(417)	363		197,5	10,8
97	60	20	437		373		197,5	11
98	65	15	443	410	380	(367)	197,5	8
99	70	10	455	411	387		197	6,2
100	75	5	459	(407)	398	(380)	197,5	3,6

SECTION III (Sb 20 %)

La figure 19 donne la forme de cette section et les phases en présence dans les diverses régions du diagramme. En se reportant au diagramme général, on constate que :

— Les courbes mn et np sont les sections sur le plan III des surfaces de cristallisation primaire projetées en $p'_4p'_2p'_3p'_5$ et $e'_3p'_2p'_1e'_2$.

— Le point n est l'intersection de la courbe p_3p_2 .

— Les courbes rs , sn , nt , tu et uv sont des sections par le plan III des nappes de cristallisation secondaire projetées suivant $k'p'_2p'_4$, $k's'p'_2$, $D'p'_3p'_2$, $D'p'_2p'_1$, $D'p'_1e'_2$.

— Le point u est à l'intersection des deux surfaces conoïdes $D'p'_2p'_1$ et $D'p'_1e'_2$ qui se coupent suivant $D'p'_1$.

— Le plan péritectique ternaire correspondant à p_2 donne comme intersection l'horizontale st . On voit que sa température est 235° .

— Le plan péritectique ternaire p_1 donne comme intersection l'horizontale wx à $197^\circ 5$.

— Les limites d'existence de p_2 et p_1 sont données dans la section III par :

$$\begin{array}{llll} \text{Sb } 20 & \text{Sn } 80 & \text{Zn } 0 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Sb } 20 \\ \text{Sb } 20 \end{array}} \right\} \text{ pour } p_2 \\ \text{Sb } 20 & \text{Sn } 72,5 & \text{Zn } 7,5 & \\ \text{Sb } 20 & \text{Sn } 67,5 & \text{Zn } 12,5 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Sb } 20 \\ \text{Sb } 20 \end{array}} \right\} \text{ pour } p_1. \\ \text{Sb } 20 & \text{Sn } 0 & \text{Zn } 80 & \end{array}$$

Entre ces deux domaines à trois phases existe la zone de dépôt à deux phases $\text{ZnSb} + c$.

La constitution finale des alliages peut se résumer ainsi :

$$\begin{array}{ll} \text{entre } r' \text{ et } s' : & (b) + (b + c) + (b + c + \text{ZnSb}) \\ s' \text{ et } n' : & (b) + (b + \text{ZnSb}) + (b + c + \text{ZnSb}) \\ n' \text{ et } l' : & (\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + b) + (b + \text{ZnSb} + c) \\ l' \text{ et } w' : & (\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + c) \\ w' \text{ et } u' : & (\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + c) + (\text{ZnSb} + \text{Zn} + c) \\ u' \text{ et } x' : & (\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn} + c). \end{array}$$

Pour obtenir les points de cristallisation primaire le long de la courbe ng dont la pente est très forte, nous avons été obligé d'utiliser l'agitation mécanique, car par suite de la surfusion, il était impossible d'obtenir une pointe indiquant la cristallisation primaire, sinon avec une très grande recalescence.

A partir de cette section, nous avons employé l'agitation pour tous les alliages étudiés.

Entre g et p , on obtient d'abord un dépôt primaire de Zn^3Sb^2 dont on retrouve d'une façon peu précise d'ailleurs la transformation $\xi \rightleftharpoons \varepsilon$ à 405° marquée par l'horizontale hi . La décomposition de Zn^3Sb^2 en ZnSb n'est pas nette sur cette section. Elle peut avoir lieu avant ou après la cristallisation secondaire comme en témoignent les quelques points obtenus au refroidissement et portés sur la figure 19.

SECTION IV (Sb 30 %) et SECTION V (Sb 40 %)

Ces deux sections présentent le même aspect, nous les décrirons ensemble (fig. 20 et 21).

Comme nous avons employé la même notation, une seule description suffira :

— Les courbes mn et np sont les courbes par le plan de coupe des nappes de cristallisation primaire projetées en $p'_4p'_2p'_3p'_5$ et $e'_3p'_2p'_1e'_2$.

— Le point n est l'intersection de la courbe p_3p_2 .

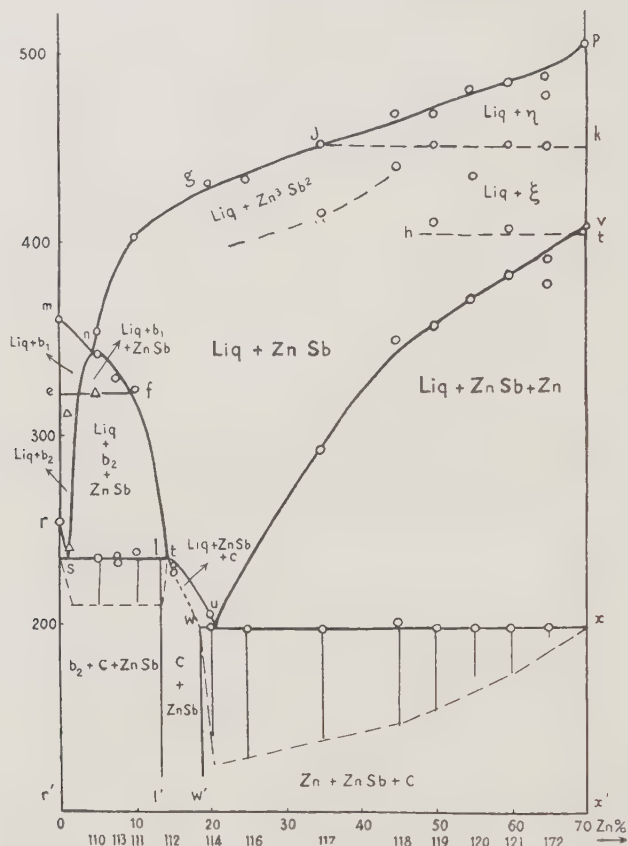


Fig. 20. — Section IV (Sb 30 %)

— Les courbes rs , sn , nt , tu et uv sont les sections par le plan de coupe des surfaces de cristallisation secondaire projetées en $K'p'_2p'_4$, $K's'p'_2$, $D'p'_3p'_2$, $D'p'_2p'_1$, $D'p'_1e'_2$.

— Le point s est à l'intersection des deux surfaces secondaires $K'p'_2p'_4$ et $K's'p'_2$ qui se coupent suivant $K'p'_2$.

— Le point u est à l'intersection des deux surfaces conoïdes $D'p'_2p'_1$ et $D'p'_1e'_2$.

— Le plan péritectique p_2 a pour section l'horizontale st .

— Le plan péritectique p_1 donne wx .

— Le plan horizontal de la transformation allotropique $b_1 \rightleftharpoons b_2$ a pour section ef à 325° .

A partir de g , on a sur la courbe de cristallisation primaire, dépôt de $ZnSb_2$ stable aux températures élevées, mais dont on trouve quelques points

d'arrêt marquant sa décomposition. Les plans de transformation $\eta \rightleftharpoons \xi$ à 455° et $\xi \rightleftharpoons \varepsilon$ donnent les sections jk et hi .

Dans la section V, on retrouve au refroidissement entre n et g des points d'arrêt déjà signalés dans le binaire Sb-Zn et correspondant au retard de la transformation péritectique à 546° . Les premiers cristaux qui se forment seraient Zn^4Sb^3 qui réagiraient ensuite avec le liquide pour donner $ZnSb$.

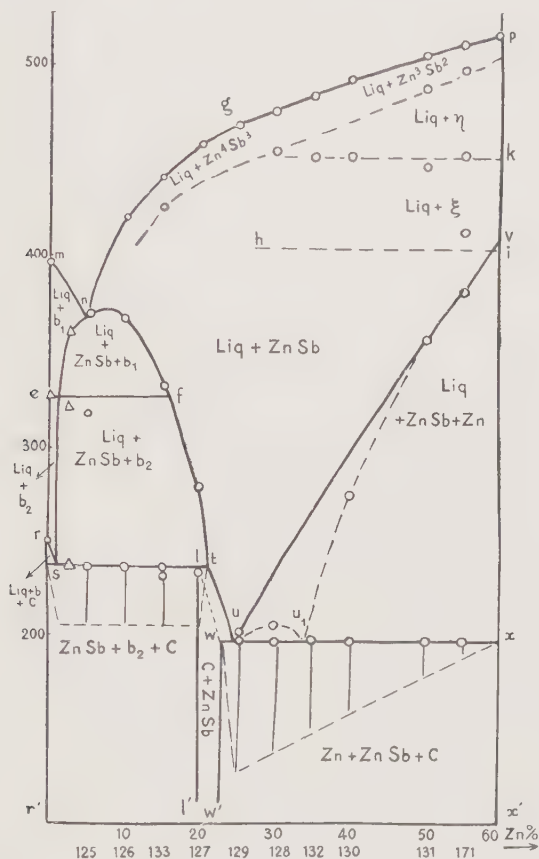


Fig. 21. — Section V (Sb 40 %)

Signalons aussi un phénomène déjà observé sur la section III pour l'alliage 101, c'est le dédoublement de la pointe marquant l'arrêt à 235° pour les alliages 113 et 133. Ce dédoublement a même lieu quelque fois au réchauffement. Il doit être dû à un retard dans la vitesse de diffusion des cristaux mixtes b et c qui réagissent alors à des températures différentes.

De même que dans la section III, certains alliages compris entre sl et lv présentent un arrêt à la température correspondante à p_1 ⁽¹⁾.

Ces faux équilibres sont détruits par recuit comme nous l'avons observé par métallographie.

(1) Les températures correspondant à ces faux équilibres au refroidissement sont toujours mises entre parenthèses sur les tableaux des résultats de l'analyse thermique.

Signalons encore les arrêts observés au refroidissement à 480°, 490° et 500° pour les alliages 172, 131 et 171 et qui correspondraient à la décomposition de Zn_3Sb_2 immédiatement après sa cristallisation.

Sur la section V, nous avons fait figurer en pointillé les courbes de cristallisation secondaire instables vu_1 et u_1u que donnait l'analyse thermique au refroidissement. L'analyse thermique d'échantillons recuits (page 48) a montré qu'à l'état d'équilibre, la courbe secondaire était reportée en vu .

A la température ordinaire, la constitution des alliages des sections IV et V est la suivante :

entre r' et s' : $(b) + (b + c) + (b + c + \text{ZnSb})$
 s' et n' : $(b) + (b + \text{ZnSb}) + (b + \text{ZnSb} + c)$
 n' et l' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + b) + (\text{ZnSb} + b + c)$
 l' et t' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + b) + (\text{ZnSb} + c - b)^{(1)}$
 t' et w' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + c)$
 w' et u' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + c) + (\text{ZnSb} + c + \text{Zn})$
 u' et x' : $(\text{Zn}_3\text{Sb}_2 \rightarrow \text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn} + c)$.

Tableau 8
Sections IV (Sb 30 %) et V (Sb 40 %)

NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	L
	Zn	Sn							
			degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	cm
110	5	65	355		344	(312)	236	(195)	16 (p_2)
113	7,5	62,5	380		331	(290)	236 (232)	(197)	17 (p_2)
111	10	60	405		325		238	(197,5)	15,5 (p_2)
112	15	55	420		233		228	(197,5)	(4,8) (p_1)
114	20	50	435		201			197,5	30,8 —
116	25	45	435					197,5	36,6 —
117	35	35	454	? (418)		292		197,5	28 —
118	45	25	470	442 (428)		350		199	28,6 —
119	50	20	470	455 (413)	412 (357)	357		197,5	23,7 —
120	55	15	484	437 (414)		371		197,5	14,5 —
121	60	10	486	456 (413)	411 (389)	384		197,5	14 —
172	65	5	490 (480)	454 (410)	415 (386)	391		197,5	4,4 —
125	5	55	367		318 (296)		236		12 (p_2)
126	10	50	420			368 (357)	236		10 (p_2)
133	15	45	442	(426)		331	235 (231)		12,8 (p_2)
127	20	40	460			279	229	(197)	(5,4) (p_1)
129	25	35	470			201		197,5	31 —
128	30	30	477	(456)		(205)		197,5	30 —
132	35	25	480	(455)	(380)			197,5	25 —
130	40	20	494	455 (433)		274		197,5	19 —
131	50	10	508 (490)	448 (420)		353		197,5	11,9 —
171	55	5	515 (500)	452 (410)	416 (390)	381		197,5	2,6 —

(1) Le signe (—) correspond à la disparition d'une phase.

Tableau 9

Section VI (Sb 50 %)

NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	L
	Zn	Sn	degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	cm
140	5	45	386		(297)	368	(236)		5 (p_2)
141	10	40	440	(419)	(302)	387 (369)	234		4,5 (p_2)
142	20	30	479	(461)		347	235		5 (p_2)
143	25	25	498	485		306	233	193	9 (p_2)
144	30	20	503	488			201	204	19,2 (p_1)
145	35	15	518	485			209	209	
146	40	10	525	453 (437)				197,5	11,9 (p_1)
147	45	5	536 (522)	457	450 (425)			195	6,2 (p_1)

SECTION VII (Sb 60 %)

La figure 23 donne la forme de cette section. Nous voyons que :

— Les courbes mn et np sont les sections par le plan VII des nappes de cristallisation primaire projetées en $A'p'_5p'_3e'_3$ et $e'_3p'_2p'_1e'_2$.

— Le point n est l'intersection de la courbe e_3p_3 .

— Les courbes rs , sn , nt , to , ou et uv sont les sections des surfaces de cristallisation secondaire projetées en $\alpha'p'_3p'_5$, $A'e'_3p'_3\alpha'$, $D'e'_3p'_3$, $D'p'_3p'_2$, $D'p'_2p'_1$, $D'p'_1e'_2$.

— Le point s est à l'intersection des deux surfaces réglées $\alpha'p'_3p'_5$ et $A'e'_3p'_3\alpha'$ qui se coupent suivant la droite projetée en $\alpha'p'_3$.

— Le point t est sur la droite projetée en $D'p'_3$ sur laquelle se raccordent les deux conoïdes projetés en $D'e'_3p'_3$ et $D'p'_3p'_2$.

— Le point o joue le même rôle pour le péritectique p_2 .

— Le point u est à l'intersection des deux conoïdes $D'p'_2p'_1$ et $D'p'_1e'_2$ qui se coupent suivant $D'p'_1$.

— Le plan péritectique p_3 est coupé suivant l'horizontale it à 395° .

— Le plan péritectique p_2 est coupé suivant ko et p_3 suivant ux .

— ef est la section du plan de transformation b_1 en b_2 .

Dans cette section, nous avons trois domaines à trois constituants séparés par deux domaines à deux constituants.

Le domaine de stabilité de $a + b + \text{ZnSb}$ est limité par ih qui est incurvée par suite de la diffusion des cristaux mixtes de la série mx qui, à la température de p_3 , ont une teneur en Sb de 62 % et à la température ordinaire 58 %.

Les limites de p_3 sont donc sur cette section à la température ambiante :

Sb 60	Sn 40	Zn 0
Sb 60	Sn 30	Zn 10

Les limites de p_2 sont données par :

Sb 60	Sn 15	Zn 25
Sb 60	Sn 8	Zn 32

Celles de p_1 sont données par :

Sb 60	Sn 7	Zn 33
Sb 60	Sn 0	Zn 40.

En plus des particularités déjà signalées dans les sections précédentes, il faut citer la température à laquelle se fait la réaction p_3 pour l'alliage 150 qui est nettement en dessous de 395° , comme nous l'avions prévu en étudiant le chemin de cristallisation dans la région $m'_1p'_3p'^5$ (page 21).

A la température ordinaire, les alliages de la section VII ont la composition suivante :

- entre r' et s' : $(a) + (a + b) + (b + \text{ZnSb} - a) + (a + b + \text{ZnSb})$
 s' et n' : $(a) + (a + \text{ZnSb}) + (b + \text{ZnSb} - a) + (a + b + \text{ZnSb})$
 n' et t' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + a) + (\text{ZnSb} + b - a)$
 t' et k' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + b)$
 k' et l' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + b) + (\text{ZnSb} + b + c)$
 l' et w' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + b) + (\text{ZnSb} + c - b)$
 w' et u' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + c) + (\text{ZnSb} + c + \text{Zn})$
 u' et x' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + \text{Zn}) + (\text{ZnSb} + c + \text{Zn})$.

Tableau 10

Section VII - Sb 60 %

NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	L
	Zn	Sn	degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	cm
150	5	35	446		386	(289)	(236)		18,7 (p_3)
151	10	30	430	410	391	(290)	(234)		9 (p_3)
152	15	25	480 (466)	420	395		(236)		5 (p_3)
153	20	20	495	403	395		(235)		4 (p_3)
154	25	15	510		389		(235)		
155	30	10	532	366			235	(229)	
156	35	5	546	527				195	3,3 (p_1)

SECTION VIII. — Sb 70 %

La figure 24 donne la forme de cette section.

— Les courbes mn et np sont les sections des nappes de cristallisation primaire projetées en $A'e'_3p'_3p'_5$ et $D'e'_3p'_2p'_1e'_2$.

— Le point n est l'intersection de la courbe e_3p_3 .

— Les courbes rs , sn et nt sont les sections des surfaces secondaires projetées en $\alpha'p'_3p'_5$, $A'\alpha'p'_3e'_3$ et $D'e'_3p'_3$.

— Le point s est l'intersection des deux surfaces réglées $\alpha'p'_3p'_5$ et $A'\alpha'p'_3e'_3$ qui se coupent suivant la droite projetée en $\alpha'p'_3$.

— xy est la trace du plan péritectique ternaire p_3 .

La constitution finale des alliages est la suivante :

entre

r' et s' : $(a) + (a + b) + (a + b + \text{ZnSb})$

s' et n' : $(a) + (\text{ZnSb} + a) + (a + \text{ZnSb} + b)$

n' et t' : $(\text{ZnSb}) + (\text{ZnSb} + a) + (\text{ZnSb} + a + b)$.

La section IX ayant la même forme que la section VIII, nous nous contenterons de donner les résultats de l'analyse thermique (tableau 11).

Tableau 11

Sections VIII - Sb 70 % et IX - Sb 80 %

NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION			θ_1	θ_2	θ_3	L
	Zb	Sn	Zn				
				degrés	degrés	degrés	cm
160	70	25	5	509	406	395	10
161	70	20	10	490	455	395	6,8
162	70	15	15	479	—	395	5,7
163	70	10	20	507	480	395	4,8
164	70	5	25	528	492	395	3,3
165	80	15	5	552	444	395	11,5
166	80	10	10	534	480	395	7,3
167	80	5	15	519	496	394	3,4

b) Sections parallèles à Sb-Zn.

Toutes les sections parallèles à Sb-Zn présentent la même forme, nous nous contenterons de donner la représentation des sections Sn 5 et Sn 10 dont nous ferons une description commune et les sections Sn 80 et Sn 90.

SECTION I_b (Sn 5 %) et SECTION II_b (Sn 10 %)

Les figures 25 et 26 donnent la forme de ces deux sections. On voit que :

— Les courbes *mn*, *no* et *op* sont les sections par le plan de coupe des nappes de cristallisation primaire projetées en $B'e'_2p'_1e'_1$, $D'e'_3p'_2p'_1e'_2$, $A'e'_3p'_3p'_5$.

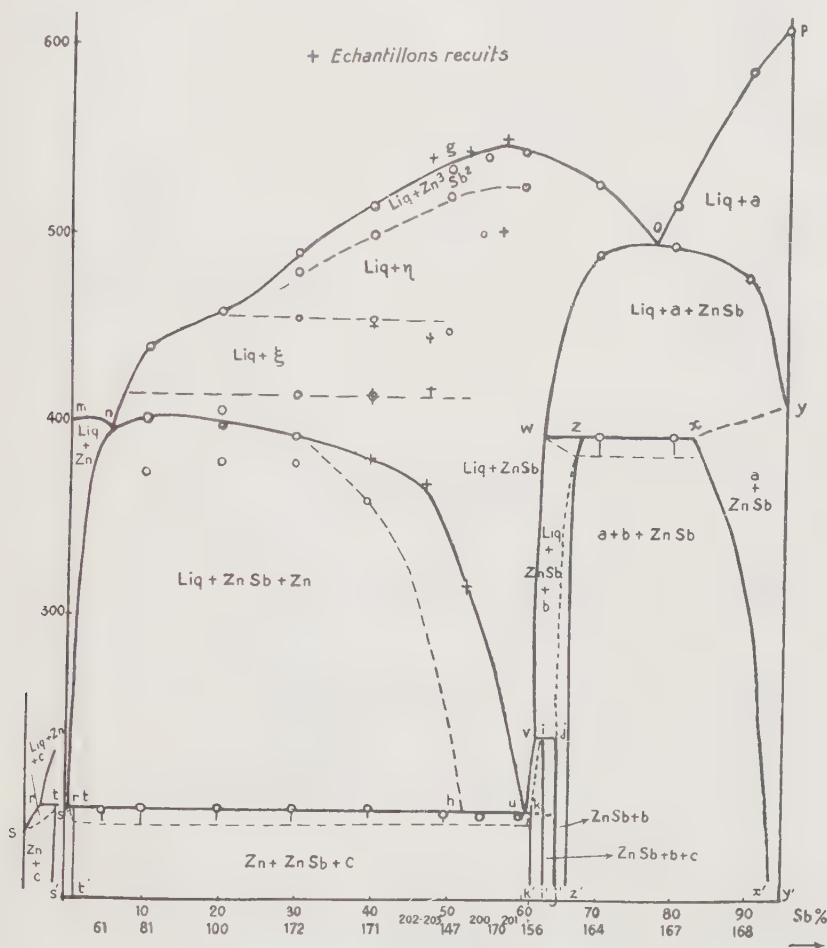


Fig. 25. — Section I b (Sn 10 %)

— Les points *n* et *o* sont les intersections des courbes $e'_2p'_1$ et $e'_3p'_3$.

— Les courbes *sr*, *rn*, *nu*, *uv*, *vw*, *wo* et *oy* sont les sections des surfaces secondaires projetées en $B'p'_1e'_1$, $B'e'_2p'_1$, $D'p'_1e'_2$, $D'p'_1p'_2$, $D'p'_2p'_3$, $D'p'_3e'_3$, $A'p'_3e'_3$.

— Le point *r* est à l'intersection des deux conoïdes projetés en $B'_1p'_1e'_1$ et $B'e'_2p'_1$ qui se coupent suivant $B'p'_1$.

— Le point u est à l'intersection des deux conoïdes $D'e'_2p'_1$ et $D'p'_1p'_2$ qui se coupent suivant $D'p'_1$.

— Le point x (fig. 26) est à l'intersection des deux surfaces réglées projetées en $A'a'p'_3e'_3$ et $a'p'_3m'$ qui se coupent suivant $a'p'_3$.

— Les trois horizontales de fin de cristallisation rk , vj et wx correspondent à l'intersection de plans péritectiques ternaires p_1 , p_2 et p_3 .

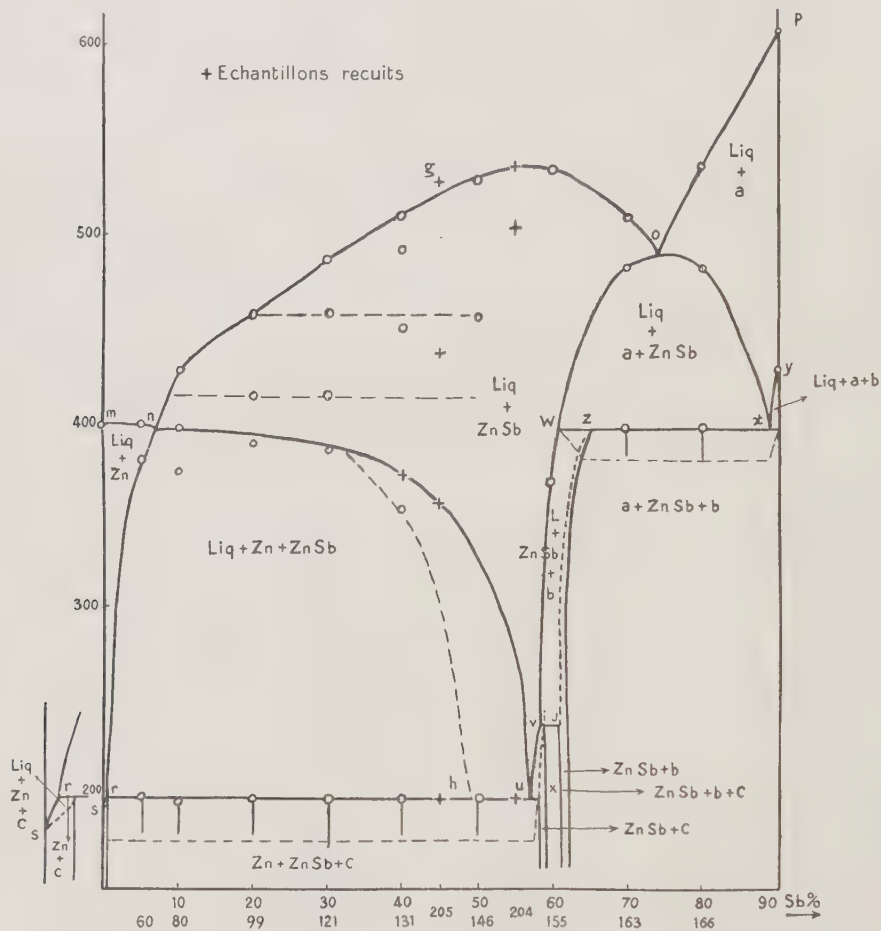


Fig. 26. — Section II b (Sn 5 %)

Sur les deux sections, la portion $u'z'$ a été agrandie. Les limites des péritectiques ternaires sont en réalité sur la section II_b, les suivantes :

Sb	Sn	Zn	} p_1	Sb	Sn	Zn	} p_2	Sb	Sn	Zn	} p_3
ε	10	90		58,0	10	31,2		62	10	18	
58,5	10	31,5		61	10	29		90	10	0	

Dans cette section, nous retrouvons ce qui a été déjà signalé, la cristallisation primaire instable de $Zn^{10}Sb^2$ et l'absence de cristallisation secondaire entre h et u au refroidissement.

Par contre, l'analyse thermique des alliages recuits donne des points d'arrêts nets qui s'alignent sur nu .

A la température ordinaire, la constitution finale des alliages est la suivante (*fig. 26*) :

entre s' et r' : $(Zn) + (Zn + c)$
 r' et t' : $(Zn) + (Zn + ZnSb) + (Zn + c - ZnSb)$
 t' et n' : $(Zn) + (Zn + ZnSb) + (Zn + ZnSb + c)$
 n' et u' : $(ZnSb) + (ZnSb + Zn) + (ZnSb + Zn + c)$
 u' et v' : $(ZnSb) + (ZnSb + c) + (ZnSb + c + Zn)$
 v' et i' : $(ZnSb) + (ZnSb + a) + (ZnSb + b - a) + (ZnSb + c - b)$
 i' et z' : $(ZnSb) + (ZnSb + a) + (ZnSb + b - a) + (ZnSb + b + c)$
 z' et o' : $(ZnSb) + (ZnSb + a) + (a + b + ZnSb)$
 o' et x' : $(a) + (ZnSb + a) + (ZnSb + a + b)$
 x' et y' : $(a) + (a + b) + (a + b + ZnSb)$.

Nous avons négligé volontairement les zones à deux constituants très étroites $(ZnSb + c)$ et $(ZnSb + b)$. Par contre, sur la section I_b , il existe un domaine à deux constituants important $(a + ZnSb)$ qui se rétrécit à basse température par suite de la diffusion des cristaux mixtes de la série $\alpha\alpha_n$.

Les résultats d'analyse thermique de ces deux coupes ont été donnés dans les tableaux précédents, sauf pour l'alliage 170 et les alliages recuits, dont les résultats seront donnés plus loin.

SECTION III_b — Sn 80 %

Cette section n'offre rien de remarquable, sinon que le péritectique p_3 a disparu. On retrouve à la température ordinaire les deux domaines à trois constituants correspondant à p_1 et p_2 et les domaines à deux constituants $Zn + c$ et $ZnSb + c$ (*fig. 27*).

Tableau 12

Section III_b — Sn 80 %

NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	L
	Sb	Zn					
			degrés	degrés	degrés	degrés	cm
136 (<i>Ibis</i>)	2,5	17,5	256	237		197,5	29 (p_1)
52 (I)	5	15	280	231		197,5	28 —
134	7,5	12,5	295	210		198	25 —
71 (II)	10	10	312	206		197,5	18 —
86	14	6	310	230	(210)	(197,5)	
85	15	5	307	263	235 (226)	(197,5)	22,6 (p_2)

SECTION IV_b — Sn 90 %

La figure 28 donne la forme de cette section. Les détails donnés pour la description des sections parallèles suffiront à faire comprendre les diverses zones de cette section. La plupart des alliages présentent au refroidissement un effet thermique vers 207°. Cet effet a été observé sur de nombreux alliages riches en étain et a été indiqué chaque fois dans les tableaux des résultats de l'analyse thermique. Cet effet thermique doit être dû à un phénomène de ségrégation inverse (39) auquel les alliages SnZn sont sujets.

Le liquide eutectique en exsudant à la partie supérieure de l'alliage réchaufferait les fils du couple.

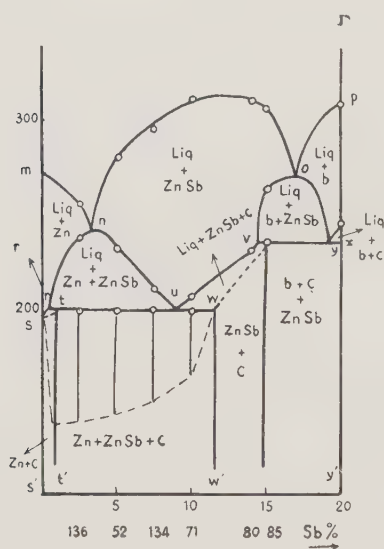


Fig. 27. — Section III b (Sn 80 %)

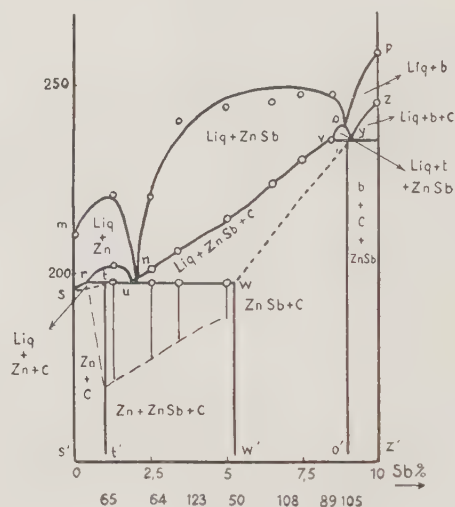


Fig. 28. — Section IV b (Sn 90 %)

A la température ordinaire, la constitution des alliages est la suivante :

- entre : s' et r' : $(Zn) + (Zn + c)$
 r' et t' : $(Zn) + (Zn + ZnSb) + (Zn + c - ZnSb)$
 t' et u' : $(Zn) + (Zn + ZnSb) + (Zn + ZnSb + c)$
 u' et n' : $(Zn) + (ZnSb + c) + (Zn + ZnSb + c)$
 n' et w' : $(ZnSb) + (ZnSb + c) + (Zn + ZnSb + c)$
 w' et v' : $(ZnSb) + (ZnSb + c)$
 v' et o' : $(ZnSb) + (ZnSb + b) + (ZnSb + c - b)$
 o' et y' : $(b) + (ZnSb + b) + (ZnSb + b + c)$
 y' et z' : $(b) + (b + c) + (b + c + ZnSb).$

Tableau 13

Section IV_b — Sn 90 %

NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	L Grande vitesse
	Sb	Zn					
			degrés	degrés	degrés	degrés	cm
65	1,5	8,5	221	202		197,5	55
64	2,5	7,5	220	201		197,5	47,6
123	3,5	6,5	241	206		197,5	34
50 (I)	5	5	244	214		197,5	24
108	6,5	3,5	245	224	(207)	(197,5)	(12,6)
89	7,5	2,5	247	230	(209)	(197,5)	(7,2)
105	8,5	1,5	247	235	(209)	(197,5)	(3,7)

c) Sections parallèles à Sb-Sn.

SECTION I_c — Zn 5 %

La figure 29 donne l'aspect de cette section. On voit que :

— Les courbes *mn*, *no*, *op* et *pq* sont les sections par le plan I_c des surfaces de cristallisation primaire projetées en $C'p'_4p'_2p'_1e'_1$, $D'p'_3p'_2p'_1e'_2$, $p'_4p'_2p'_3p'_5$ et $A'e'_3p'_3p'_5$.

— Les points *n*, *o*, *p* sont les intersections des courbes $p'_2p'_1$, $p'_3p'_2$ et $p'_5p'_3$.

— Les courbes *sr*, *rn*, *nl*, *lo*, *oy*, *yu* et *uv* sont les sections des surfaces de cristallisation secondaire projetées en $c'_1\gamma'p'_1e'_1$, $\gamma'p'_4p'_2p'_1$, $D'p'_2p'_1$, $D'p'_3p'_2$, $K's'p'_2$, $\alpha'p'_3p'_5$, $A'e'_3p'_3p'_5$.

— Le point *u* est à l'intersection des deux faces réglées $Ae'_3p'_3a'$ et $\alpha'p'_3p'_5$ qui se coupent suivant la droite projetée en $\alpha'p'_3$.

— Les plans péritectiques ternaires p_1 , p_2 et p_3 ont pour traces les horizontales *tk*, *li* et *pw*. Les domaines à trois constituants, qui leur correspondent, sont limités par les verticales *tt'*, *kk'*, *hh'*, *ii'*, sauf pour p_3 où les limites *xf'* et *ww'* sont incurvées par suite de la diffusion que subissent les cristaux mixtes des séries *mm_n* et *αα_n*.

On retrouve suivant *eg* la trace du plan de transformation de b_1 en b_2 . Nous avons admis théoriquement la portion *fg* pour laquelle nous n'avons pas eu d'arrêt net par analyse différentielle.

Il est probable qu'il en est de même que pour la portion correspondante du binaire Sb-Sn et que seule l'étude de la résistance électrique indiquerait la transformation.

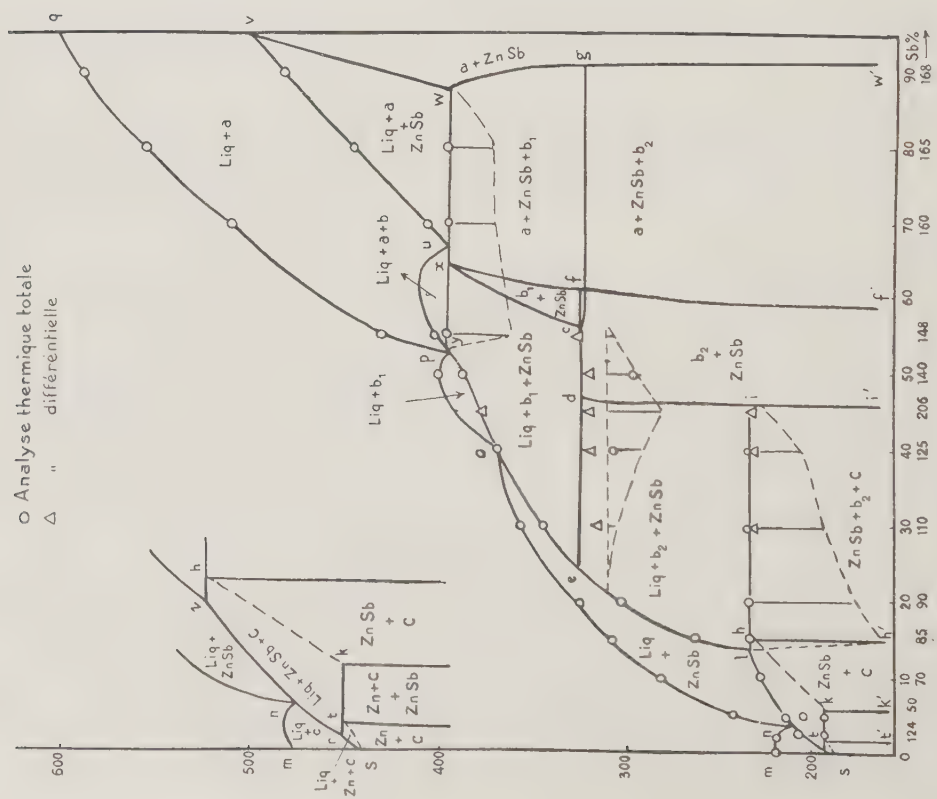


Fig. 29. — Section Ic (Zn 5%)

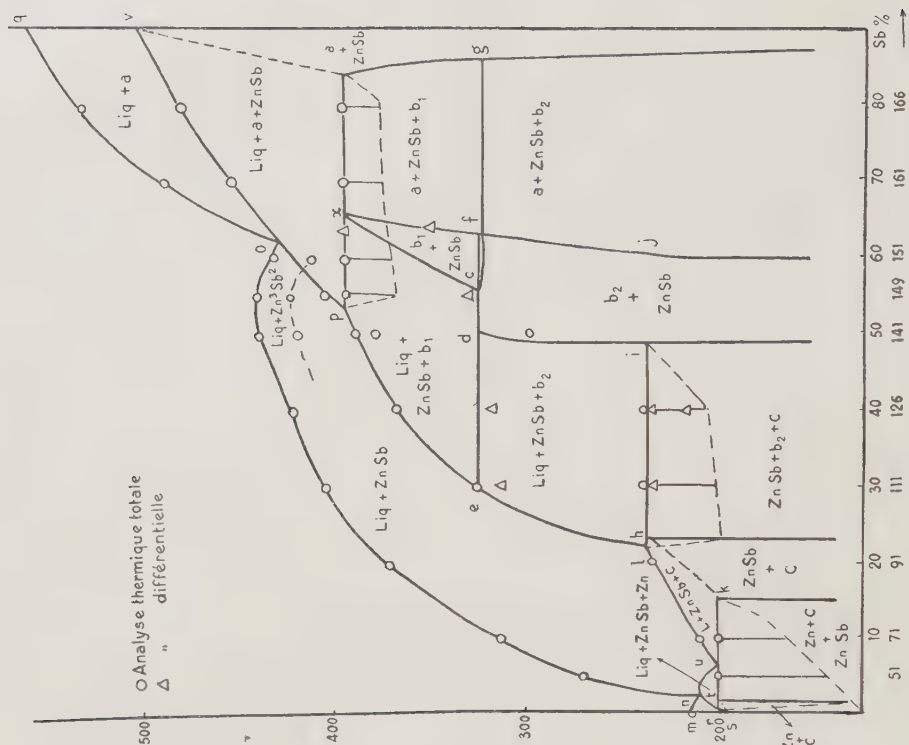


Fig. 30. — Section IIc (Zn 10%)

A la température ambiante, la constitution des alliages se présente comme suit :

entre s' et r' : $(c) + (Zn + c)$
 r' et l' : $(c) + (ZnSb + c) + (Zn + c - ZnSb)$
 l' et n' : $(c) + (ZnSb + c) + (Zn + c + ZnSb)$
 n' et k' : $(ZnSb) + (ZnSb + c) + (ZnSb + c + Zn)$
 k' et l' : $(ZnSb) + (ZnSb + c)$
 l' et h' : $(ZnSb) + (ZnSb + b) + (ZnSb + c - b)$
 h' et o' : $(ZnSb) + (ZnSb + b) + (ZnSb + b + c)$
 o' et i' : $(b) + (ZnSb + b) + (ZnSb + b + c)$
 i' et p' : $(b) + (ZnSb + b)$
 p' et f' : $(a) + (a + b) + (ZnSb + b - a)$
 f' et u' : $(a) + (a + b) + (a + ZnSb + b)$
 u' et w' : $(a) + (a + ZnSb) + (a + ZnSb + b)$
 w' et v' : $(a) + (a + ZnSb)$.

SECTION II_c — Zn 10 %

La figure 30 donne la forme de cette section qui est semblable à la précédente, à cette seule différence que le plan de coupe ne rencontre plus la vallée p_3p_5 , mais seulement e_3p_3 au point o . A la température ordinaire, les alliages ont la même constitution que dans la section précédente.

Les résultats de l'analyse thermique pour ces deux sections ont été donnés dans les tableaux des coupes parallèles à Sn-Zn, sauf pour les alliages 148 et 149 qui sont donnés ci-après.

Alliages supplémentaires. — Pour préciser certains points du diagramme et, en particulier, la position exacte des péritectiques ternaires dont la situation n'est souvent pas déterminée avec suffisamment de précision par la rencontre de deux vallées et d'une seule diagonale (et non de trois diagonales comme dans le cas d'un eutectique), nous avons fait quelques points en dehors des sections que nous venons de décrire. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 14.

Tableau 14

NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION			θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	L
	Sb	Sn	Zn						
				degrés	degrés	degrés	degrés	degrés	cm
138 (p_1)	0,5	91,5	8					197,5	64,9 (p_1)
137	1	91,5	7,5					197,5	58,4 (p_1)
106 (p_2)	8	91	1			236	(208)	(197)	33,2 (p_2)
84	12,5	85	2,5	280		237	(208)	(197,5)	25 (p_2)
173 (p_3)	53	40	7			397	324 (297)	(235)	24 (p_3)
148	55	40	5	431	403	397		(231)	17,6 (p_3)
149	55	35	10	440	407	396	(300)	(270)	12,5 (p_3)
168	90	5	5	590	480	395			2,2 (p_3)
170	55	5	40	542	490	(340)		195	ϵ (p_1)

III. — Résultats de l'analyse thermique d'alliages recuits

Dans le but de préciser la cristallisation secondaire dans les sections Sn 5 %, Sn 10 % où les résultats étaient peu précis, nous avons fait l'analyse thermique de quelques alliages recuits (résultats marqués par + sur les figures 25 et 26).

Nous avons utilisé pour cela le four employé pour l'analyse différentielle. Les alliages étaient coulés dans de petits tubes de verre Pyrex et recuits comme il a été dit page 9.

Nous avons eu des difficultés de préparation par suite du haut point de fusion de ces alliages et de leur facilité d'oxydation; c'est pourquoi, nous nous sommes limités à quelques échantillons qui ont été recuits huit jours à 190°.

Nous avons obtenu par réchauffement des points d'arrêt nets de cristallisation secondaire qui s'alignaient très bien sur nu , ce qui confirme que c'est bien ZnSb qui intervient dans le péritectique p_1 . Nous avons retrouvé au réchauffement les transformations allotropiques de Zn^3Sb^2 , mais sans doute est-ce dû à ce que les échantillons avaient été recuits à température trop basse pour que l'on ait eu la décomposition totale de Zn^3Sb^2 .

Tableau 15

NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION			θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
	Sb	Sn	Zn	degrés	degrés	degrés	degrés	degrés
171	40	5	55	515	452	415	382	197,5
203	47,5	5	47,5	543	446 (410)	320 (395)	370	non enregistré
200	52,5	5	42,5	545	437		305	197
201	57,5	5	37,5	552	502 (497)	460		non enregistré
131	40	10	50		406	420	370	197
205	45	10	45	527	435 (415)		355	197,5
204	55	10	35	535	502 (507)	(497)	280	197,5

IV. — Résultats de l'analyse thermique différentielle ⁽¹⁾

Les alliages étudiés à l'aide de cette méthode ont été soigneusement recuits. Les échantillons 110, 111, 206, 148, 149, 207, 49 et 138 avaient été recuits treize jours à 190°, mais les premières courbes de réchauffement enregistrées (alliages 110, 126 et 148) révélèrent que le recuit avait été insuffisant (température de recuit trop basse).

En effet, on ne trouvait que faiblement marquée la transformation de b_1 en b_2 et celle-ci avait lieu à 300 au lieu de 325. De plus, l'alliage 148 présentait un faible arrêt à 232°, indiquant la persistance de la transformation péritectique instable p_2 .

(1) Ces résultats sont marqués par le signe Δ sur les sections verticales.

Les alliages 110, 126 et 148 furent soumis à un nouveau recuit, ainsi que les autres alliages non traités (sauf 42 et 138).

Les alliages 140, 210 et 211, préparés dans la suite, subirent également un recuit. On trouvera indiqués les traitements thermiques dans la dernière colonne du tableau 16.

Les divers alliages étudiés peuvent se répartir en deux groupes :

1° Alliages étudiés pour mettre en évidence la transformation $b_1 \rightleftharpoons b_2$.

2° Alliages voisins du péritectique p_1 destinés à préciser sa température de fusion par rapport à e_1 .

Premier groupe. — Les résultats obtenus permettent d'affirmer que la transformation b_1 en b_2 qu'on obtenait d'une façon imprécise vers 300° au refroidissement par analyse totale, a lieu dans le système ternaire comme dans le binaire Sb-Sn à la température invariante de 325°. C'est une preuve de plus que cette transformation est bien, comme l'a démontré K. IWASÉ (14), une transformation allotropique.

Le maximum des paliers trouvé pour l'alliage 206 (*fig.* 29) permet d'affirmer que cette transformation a lieu péritectiquement comme suit :



Les paliers de la section II_c sont moins nets.

Pour cette transformation, nous avons trouvé pour la plupart des alliages, une température un peu basse voisine de 315°, mais sans doute nos recuits n'avaient-ils pas été faits à une température suffisamment voisine de la transformation.

Tableau 16

NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION			θ_1 degrés	θ_2 degrés	θ_3 degrés	θ_4 degrés	L cm	TRAITEMENT THERMIQUE		
	Sb	Sn	Zn						1 ^{er} recuit	2 ^e recuit	3 ^e recuit
									13 jours	4 jours	5 jours
110	30	65	5	233	314			ε		295	230
125	40	55	5	234	318	365		4,4	190	295	230
206	45	50	5	234	317	375		7	190	295	230
140°	50	45	5	235	314			3			
148	55	40	5		325			ε		295	230
111	30	60	10	215	232	314		3,6	190	295	230
126	40	50	10	215	233	315		1,5		295	230
149	55	35	10			330	395	3,3	190	295	230
207	64	26	10			350	397	ε	190	295	230
211	30	69	1	240	313			5 jours à 295°, puis 3 jours à 230°, mais le four s'est arrêté acciden- tellement, puis 3 jours à 230°.			
210	40	57,5	2,5	238	320	360					

* L'alliage 140 a subi le même recuit que 210 et 211.

* L'alliage 140 a subi le même recuit que 210 et 211.

Les essais précédents montrent, de plus, la disparition de l'arrêt péritectique p_1 à 197° pour les alliages 110 et 111, qui, en analyse thermique totale, avaient présenté des arrêts très nets dûs à un faux équilibre. De même, nous avons constaté la disparition de l'arrêt à 235° (p_2) dans la zone de stabilité $\text{ZnSb} + b$. Cette zone qui sera confirmée par métallographie avait été établie par les considérations théoriques, car tous les alliages qui y étaient situés donnaient un palier net à l'analyse totale (en particulier 148 et 149). Ce faux équilibre a été détruit par un recuit suffisant et ne se retrouve pas sur les courbes de réchauffement de l'analyse différentielle, sauf pour l'alliage 140 qui, malgré un nouveau recuit de neuf jours à 220° , présente encore un arrêt à 235° . Par métallographie, nous n'avons constaté la disparition de péritectique p_2 qu'après un recuit de trois semaines à 215° . Par contre, malgré le recuit, on constate une cassure dans la courbe des alliages 110 et 126 à 215° . Cette transformation qu'on trouvait quelquefois par analyse totale dans cette partie du diagramme reste encore inexpiquée.

2^o *Groupe*. — En analyse thermique totale, les températures de fusion de e_1 et de p_1 étaient données par la même division du millivoltmètre (32). Ces deux températures devaient donc différer de fort peu et il était important de préciser laquelle de ces deux températures était la plus élevée. Suivant que la température de p_1 était plus basse ou plus élevée que celle de e_1 , on était en présence d'un eutectique ou d'un péritectique ternaire. (La zone de solution solide ternaire γ , qui permettait de le prévoir, ne fut bien déterminée que par métallographie). Pour résoudre cette question, nous avons fait plusieurs essais d'analyse différentielle en mettant en opposition un alliage binaire Sn-Zn et un ternaire. Tous les essais furent concordants pour donner à p_1 une température supérieure à e_1 .

Nous avons étudié les paires suivantes :

NUMÉRO de l'alliage		COMPOSITION			NUMÉRO de l'alliage	COMPOSITION		
		Sb	Sn	Zn		Sn	Zn	
138	non recuit	0,5	91,5	8	42	92	8	non recuit
138	—	—	—	—	42 bis	8	92	recuit 13 jours à 290°
137	—	1	91,5	7,5	42	92	8	non recuit
136	recuit 3 jours à 180°	2,5	80	17,5	42	—	—	—
64	non recuit	2,5	90	7,5	42	—	—	—

Nous avons cherché de plus à préciser au thermomètre à mercure soigneusement étalonné, les températures exactes de e_1 et p_1 . Nous opérons sur une grande masse d'alliage (200 g) abandonnée dans le four d'analyse thermique.

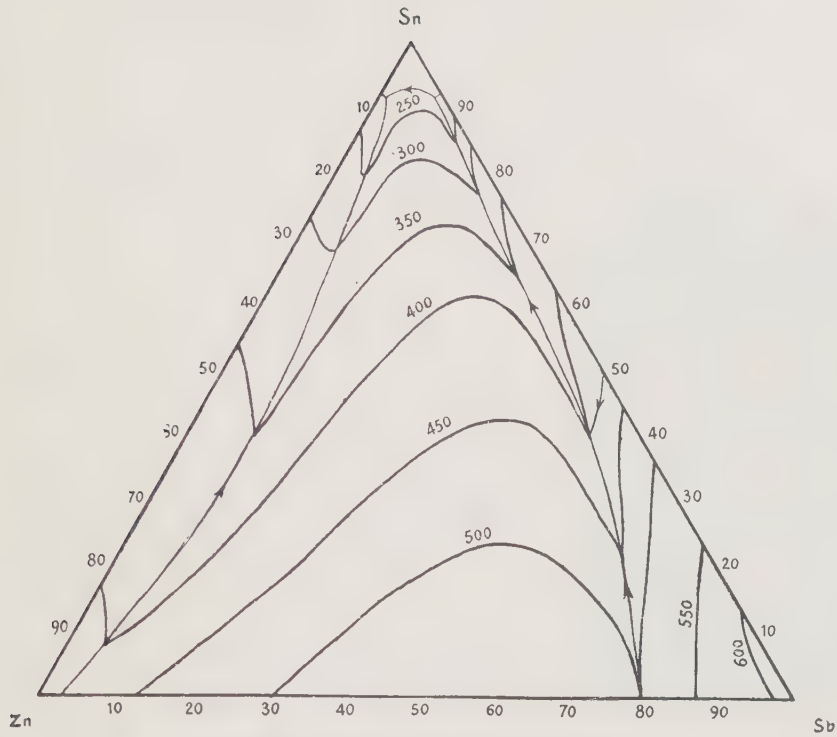


Fig. 31. — Isothermes de cristallisation primaire

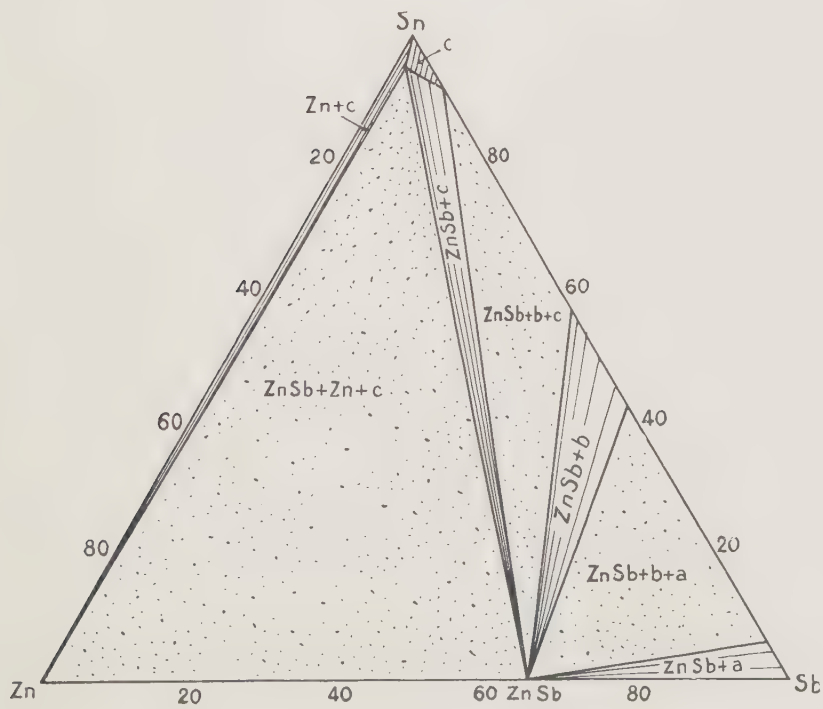


Fig. 32. — Répartition des phases

Nous plaçons le thermomètre contre la soudure du couple. Nous obtenons un palier pendant 8 à 9 minutes, ce qui permettait au thermomètre de s'équilibrer. Les moyennes de plusieurs expériences sont :

pour $e_1 = 196^{\circ}7$ et pour $p_1 = 197^{\circ}5$.

C'est à ce dernier nombre que nous avons fait correspondre la division 32 dans les résultats de l'analyse thermique.

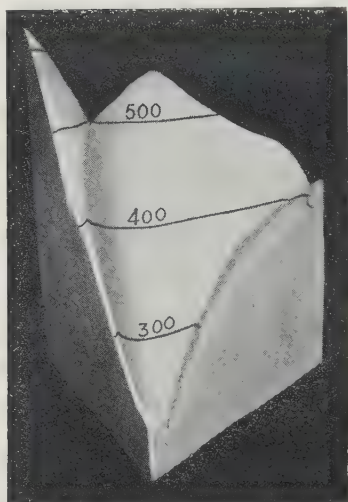


Fig. 33

V. — Construction du diagramme

Les différentes sections du diagramme que nous venons d'étudier nous permettent d'établir le diagramme d'équilibre thermique.

On obtient les points p_1 , p_2 , p_3 par l'intersection de deux vallées secondaires et la droite d'intersection de deux surfaces secondaires.

Par exemple, p_3 se trouve sur $z'p'_3$ et à l'intersection de $p'_3p'_5$ et $e'_3p'_3$.

Les droites $D'p'_3$ et $m'p'_3$, limites des paliers péritectiques, ne peuvent servir à la construction, car la fin des paliers péritectiques est peu nette.

Les domaines à deux constituants sont déterminés en joignant le point représentatif d'un constituant aux limites de la solution binaire ou ternaire correspondante, par exemple, $D'\gamma'$ et $D'p'_4$ limitent le domaine $\text{ZnSb} + c$.

Ces constructions nous donnent tous les éléments du diagramme. La composition des principaux points est la suivante :

Péritectiques	p_1	Sb = 0,5	Sn = 91,5	Zn = 8
	p_2	Sb = 8	Sn = 91	Zn = 1
	p_3	Sb = 53	Sn = 40	Zn = 7

γ sommet de la solution solide riche en Sn (c) Sb = 1. Sn = 96. Zn = 3.

La *figure 31* donne le diagramme ternaire avec les isothermes des nappes du liquidus, la *figure 32* donne la représentation des phases en présence et, enfin, la *figure 33* une photographie du modèle en plâtre que nous avons réalisé pour représenter le liquidus ternaire dans l'espace.

CHAPITRE II

ÉTUDE MICROGRAPHIQUE

A. — TECHNIQUE

Cette étude fut faite sur les alliages ayant servi à l'analyse thermique. Ces alliages furent coulés en lingotière froide et tous recuits de dix à douze jours à 170°-180°. Certains échantillons subirent des recuits spéciaux qui seront mentionnés. On trouvera la répartition des alliages examinés sur la *figure 16*.

Le polissage fut effectué suivant les méthodes classiques et terminé à la meule recouverte d'alumine très fine, ou, pour les échantillons les plus tendres, au drap, à l'aide de produits à polir du commerce.

B. — EXAMEN du DIAGRAMME

a) *Système binaire Sb-Sn.*

L'examen d'alliages à 7,5, 8 et 9 % d'antimoine, recuits neuf jours à 215°, a permis de fixer la solution solide à 8 % d'antimoine. Les réactifs employés furent l'acide nitrique 10 % ou le perchlorure de fer en solution chlorhydrique à 10 %.

De 7,5 à 42 % d'antimoine, les alliages présentent deux phases : cristaux primaires cubiques de *b* blancs sur fond noir de *c*. Cette structure est mise en évidence par l'acide nitrique.

De 42 à 58 % d'antimoine, les échantillons étudiés avaient été recuits quatre jours à 290° et cinq jours à 232°. L'attaque au perchlorure de fer chlorhydrique ne met en évidence qu'un constituant (*b*) (*fig. 1*), Pl. 1.

De 58 à 95 %, les échantillons étudiés avaient été recuits sept jours à 400°, puis quatre jours et demi à 180°. Ils présentent les dendrites de la solution solide *a*[Sb] en noir sur fond blanc de *b* par attaque au ferricyanure de potasse à 10 %, additionné de potasse à 10 %, ou en blanc sur fond noir par attaque au perchlorure de fer chlorhydrique (*fig. 2*), Pl. 1.

De 95 à 100%, les alliages ne présentent qu'une phase, la solution solide *a*. Nous nous sommes surtout attachés à préciser par métallographie les limites des solutions solides *a*, *b*, *c*. Nos conclusions confirment celles de K. IWASÉ (14).

b) *Système binaire Sb-Zn.*

L'étude micrographique de ce système ayant été très bien faite par T. TAKEI (13), nous nous contenterons de reproduire deux structures qui faciliteront la compréhension des micrographies ternaires (*fig. 3 et 4*), Pl. I.

Les alliages examinés avaient été recuits sept jours à 400° pour les teneurs de 0 à 40 % de zinc et neuf jours à 330° de 40 à 100 % de zinc.

c) *Système binaire Sn-Zn.*

Nous n'avons fait des attaques métallographiques qu'au voisinage des métaux purs dans le but de rechercher les solutions solides. Nous n'avons rien trouvé du côté du zinc, mais nous avons mis en évidence une solution solide riche d'étain et s'étendant jusqu'à 2,5 % de zinc, en étudiant des alliages recuits onze jours à 150°. Les réactifs employés étaient l'acide chlorhydrique à 10 % du côté du zinc et l'acide nitrique à 10 % du côté de l'étain.

d) *Système ternaire Sb-Sn-Zn.*

1° Domaine $\alpha'm'D'$. — Dans ce domaine, on trouve comme phases en présence la solution solide a à base d'antimoine et les composés binaires ZnSb et b . Le réactif à employer est le perchlorure de fer qui donne de bien meilleurs résultats que le ferri cyanure.

Le perchlorure de fer colore ZnSb en brun, laisse $a[Sb]$ en blanc et attaque le péritectique qui se présente en points gris (1).

Dans la région $\alpha'v't'm'$, il y a dépôt primaire de $a[Sb]$ (*fig. 5 et 6*), Pl. II.

Dans la région $D'v't'$, il y a dépôt primaire de ZnSb en grosses aiguilles visibles à l'œil nu (*fig. 7 et 8*, Pl. II).

2° Domaine $D'\alpha'A'$. — C'est le domaine de stabilité de $ZnSb + a$. L'alliage 168, qui ne présente plus que des traces de péritectique, se trouve à la limite de cette zone. Les alliages 208 et 209 ont été examinés après un recuit de sept jours à 400°. Ils présentaient encore de faibles plages de péritectique qui disparaurent après trente-deux jours de recuit à 300°. L'alliage a alors l'aspect du binaire Sb-Zn (*fig. 9*, Pl. III).

3° Domaine $K'D'm'$. — Dans ce domaine, on a en présence $ZnSb + b$. Le réactif d'attaque est le perchlorure de fer chlorhydrique. Le réactif colore quelquefois ZnSb en brun clair, mais en prolongeant l'attaque, c'est b qui est attaqué en points gris. Tous les alliages de cette zone n'atteignent leur état d'équilibre que par un recuit plus ou moins prolongé. A l'analyse thermique, ils présentaient tous un arrêt à 236°, indiquant la réaction péritectique p_2 . Par recuit, la structure de c disparaît (*fig. 10*, Pl. III). C'est ce que nous avons déjà constaté en analyse différentielle. L'alliage 173 (péritectique p_3) est typique à cet égard. Brut de coulée, il présente superposées les structures de l'eutectique binaire SbZn — Sb et de b du péritectique p_3 .

(1) Tandis que le ferri cyanure de potassium colore Sb en noir, ZnSb en gris et n'attaque pas b .

Recuit trente-deux jours à 300° , il a pris la structure $\text{ZnSb} + b$ (*fig. 11* et *12*), Pl. III). L'alliage 140 a présenté aussi un faux équilibre très persistant. Ce n'est qu'après un recuit de trois semaines à 215° que nous sommes arrivés à obtenir une structure identique à celle de l'alliage 148 (*fig. 10*, Pl. III).

Il en est de même des alliages 151, 152, 153 et 154 pour lesquels un recuit de trois semaines n'a pas encore totalement transformé la structure.

4° Domaine $D'K'p'_4$. — Les alliages appartenant à ce domaine possèdent trois phases $\text{ZnSb} - b$ et c .

L'attaque au ferricyanure de potassium ou à l'acide nitrique pour les fortes teneurs en étain met en évidence ZnSb en gris bleuté, mais ne met pas en évidence c . Il est nécessaire de faire ensuite une attaque au perchlorure de fer qui colore c en noir. À l'œil nu, les deux phases ZnSb et b se distinguent mal surtout quand il y a excès de l'une par rapport à l'autre. Pour les différencier, les meilleurs résultats ont été obtenus par attaque anodique. La cathode est un fil de platine et le courant électrique est fourni par un accumulateur de 2 volts.

Les électrolytes employés furent d'abord l'acide nitrique à 2 % qui colore les cristaux de ZnSb en brun, puis une solution fraîchement préparée de persulfate d'ammoniaque à 10 % qui colore ZnSb en bleu. On peut également après l'attaque habituelle au perchlorure de fer, faire une attaque au nitrate d'argent. On enlève au pinceau l'argent métallique formé et ZnSb reste coloré en brun. Toutes ces méthodes qui différencient très bien ZnSb et b à l'œil ne donnent pas de bons résultats à la photographie. Mais l'attaque au ferricyanure de potassium donne à ZnSb un aspect bleuté qui se distingue suffisamment sur la photographie.

La région $K'p'_2p'_4$ est la seule région du diagramme où on retrouve la structure primaire cubique b qui est caractéristique de nombreux antifrictions (*fig. 13*, Pl. IV).

Dans la région $D's'p'_2$, il y a dépôt primaire de ZnSb (*fig. 14* et *15*, Pl. IV).

5° Domaine $D'p'_4\gamma'$. — À l'état brut ou insuffisamment recuit, ces alliages présentent la même structure que la région voisine $D'\gamma'p'_1$ (*fig. 17*, Pl. V).

Recuits suffisamment, ils ne présentent plus que deux constituants $\text{ZnSb} + c$ (*fig. 18*, Pl. V).

6° Domaine $D'\gamma'B'$. — C'est le domaine de stabilité de $\text{ZnSb} + \text{Zn} + c$. Les réactifs donnant les meilleurs résultats dans ce domaine sont le perchlorure de fer alcoolique à 10 % et l'acide chlorhydrique à 10 % pour les fortes teneurs en zinc. La mise en évidence des structures est rendue difficile par suite du fait que le zinc est le plus électropositif des constituants.

Il est attaqué le premier très fortement si bien qu'on ne peut plus différencier les autres constituants par leurs réactions habituelles (ZnSb n'est plus coloré en brun par le perchlorure de fer chlorhydrique).

Pour les teneurs élevées en étain, les structures secondaires et ternaires sont très fortement noircies par le perchlorure de fer alcoolique et ce n'est qu'en repolissant légèrement l'alliage qu'on les met en évidence. Pour faciliter l'étude de ce domaine, nous le diviserons en trois zones projetées en $B'e'_2x'$, $D'e'_2x'$ et $D'x'\gamma'$ (*fig. 12*).

— Zone $B'e'_2x'$. — Le dépôt primaire est constitué par le zinc qui se présente sous forme de bâtonnets noirs. La structure secondaire est constituée par des bâtonnets de zinc plus petits et par des plages blanches de $Zn^3Sb^2 \rightarrow ZnSb$. Le constituant c peu attaqué forme un fond gris (*fig. 19*, Pl. V).

— Zone $D'x'\gamma'$. — Dans la région $\gamma'y'w'$, on a dépôt primaire du constituant c [Sn].

Dans la région $D'x'w'$, la structure primaire est celle de $ZnSb$, dont la macrographie en longues aiguilles est caractéristique. (C'est celle de tous les alliages de la zone $D'e'_3p'_3$).

La structure secondaire est formée de c et de $ZnSb$ en petites aiguilles.

La structure type est donnée par la *figure 17*, Pl. V.

— Zone $D'e'_2x'$. — Les alliages de cette zone ne présentent plus comme structure primaire les aiguilles caractéristiques de $ZnSb$. Les cristaux sont plus étalés et leurs bords sont souvent déchiquetés. La forme de ces cristaux a été imposée par la cristallisation primaire instable de Zn^3Sb^2 . Ils ont ensuite subi une pseudomorphose et se sont transformés en $ZnSb$ en rejetant du zinc suivant : $Zn^3Sb^2 \rightarrow 2 ZnSb + Zn$.

Comme on l'a vu par analyse thermique, la précipitation du zinc s'est faite en partie tout de suite après le dépôt primaire et le zinc a été rejeté dans le liquide, mais comme cette transformation a été incomplète (puisqu'on retrouve les transformations allotropiques de Zn^3Sb^2), on peut par recuit suffisant précipiter du zinc à l'intérieur des cristaux de Zn^3Sb^2 non décomposés.

Bien que tous les échantillons aient été recuits de huit à dix jours à 180° , ce recuit à température trop basse a été la plupart du temps insuffisant. Nous n'avons mis en évidence le zinc de précipitation que sur un petit nombre d'échantillons. Nous en reproduisons quelques-uns (*fig. 23 et 24*, Pl. VI).

Les autres échantillons présentent des cristaux de Zn^3Sb^2 non décomposés (*fig. 20*, Pl. V, *21*, Pl. VI).

Les alliages compris entre $G'x'$ et $D'x'$ qui en analyse thermique ne donnaient pas d'arrêt secondaire au refroidissement présentent de gros cristaux de Zn^3Sb^2 (plus ou moins décomposés suivant le recuit) sur un fond de c péritectique (*fig. 22*, Pl. VI). Il faut un recuit à température supérieure à la transformation péritectique p_1 pour donner naissance à la structure secondaire ($Zn + ZnSb$). Exemple l'alliage 204 (*fig. 24*, Pl. VI) recuit huit jours à 300° .

7^o Domaine $B'\gamma'c'_1$. — Dans ce domaine, coexistent $Zn + c$, sa faible étendue ne nous a pas permis d'étudier sa structure, sauf pour l'alliage ayant la composition p_1 (*fig. 16*, Pl. IV). Son aspect est identique à celui de l'eutectique e_1 . C'est un bel exemple de structure eutectique rayonnée.

CHAPITRE III

ÉTUDE des PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

A. — DENSITÉ

Dispositif expérimental.

Nous avons déterminé la densité des alliages antimoine-étain, antimoine-zinc et antimoine-étain-zinc par la méthode hydrostatique en utilisant comme liquide d'immersion le benzène soigneusement rectifié. Nous avons trouvé comme densité du benzène à 20°C par la méthode du flacon $d_4^{20} = 0,8794$ en accord avec la formule donnée par BEILSTEIN $d_4^t = 0,90048 - 0,000668 t$ qui donne $d_4^{20} = 0,8790$.

Nous avons opéré à la température de la salle (20°C) en vérifiant, avant chaque mesure, la température du liquide d'immersion. Les échantillons étudiés furent les échantillons recuits ayant servi à la métallographie et pesant de 20 à 30 g. Pour chaque échantillon, il fut fait deux et quelquefois trois essais. Nous avons éprouvé des difficultés pour avoir les densités exactes des alliages appartenant aux sections à 5, 10 et 20 % Sb, où l'influence de la ségrégation inverse due au système Sn-Zn (39) se faisait sentir en produisant des cavités à l'intérieur des échantillons.

Tableau 17

SYSTÈME Sn-Sb			SYSTÈME Sb-Zn		
N°	Sb %	d^{20}	N°	Zn %	d^{20}
15	0	7,29	1	0	6,70
16	7,5	7,27	2	5	6,67
18	15	7,18	3	10	6,61
19	30	6,83	4	20	6,53
27	35	6,85	5	25	6,45
20	40	6,91	6	35	6,34
29 ¹	43	6,90	7	38	6,35
21	46	6,83	8	40	6,36
22	50	6,86	9	43	6,36
32	56	6,89	10	45	6,28
23 ¹	58	6,87	11	60	6,44
24	70	6,80	12	80	6,82
25	80	6,76	13	95	6,87
26	90	6,60	14	100	7,14
30	94	6,65			
1	100	6,70			

Tableau 18

N° DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			$d^{20^{\circ}}$	N° DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			$d^{20^{\circ}}$
	Sb	Sn	Zn			Sb	Sn	Zn	
122	5	93,5	1,5	7,22	110	30	65	5	6,60
62	5	92,5	2,5	7,19	114	30	50	20	6,79
50	5	90	5	7,19	117	30	35	35	6,77
51	5	85	10	7,22	119	30	20	50	6,76
53	5	75	20	7,05	172	30	5	65	6,69
54	5	65	30	7,10					
56	5	45	50	6,96	125	40	55	5	6,55
59	5	15	80	7,07	133	40	45	15	6,36
61	5	5	90	6,98	129	40	35	25	6,69
					128	40	30	30	6,61
71	10	80	10	7,09	132	40	25	35	6,63
72	10	75	15	6,95	131	40	10	50	6,60
75	10	50	40	7,07	171	40	5	55	6,54
76	10	40	50	7,06					
77	10	30	60	7,01	140	50	45	5	6,30
79	10	15	75	6,98	142	50	30	20	6,41
81	10	5	85	6,95	146	50	10	40	6,44
					147	50	5	45	6,35
90	20	75	5	6,71					
91	20	70	10	6,98	152	60	25	15	6,23
92	20	65	15	6,97	153	60	20	20	6,16
93	20	60	20	6,89	154	60	15	25	6,27
96	20	25	55	6,82					
97	20	20	60	6,89	162	70	15	15	6,34
100	20	5	75	6,83	163	70	10	20	6,52
					164	70	5	25	6,42
					166	80	10	10	6,61
					168	90	5	5	6,62

Alliages Sb-Zn. — La courbe de densité (*fig. 34*) met en évidence par trois cassures nettes les composés ZnSb , Zn^2Sb^3 et Zn^3Zb^2 .

Sb-Zn. — La courbe de densité (*fig. 34*) met nettement en évidence les limites de la solution solide *b* par deux maxima. Les solutions solides *a* et *c* sont marquées moins nettement par la faible pente de la courbe dans leurs domaines.

Sn-Zn. — Nous avons admis les densités données par K. IOKIBÉ (32) pour les échantillons coulés en sable. La courbe théorique serait la droite joignant les points représentatifs des métaux purs.

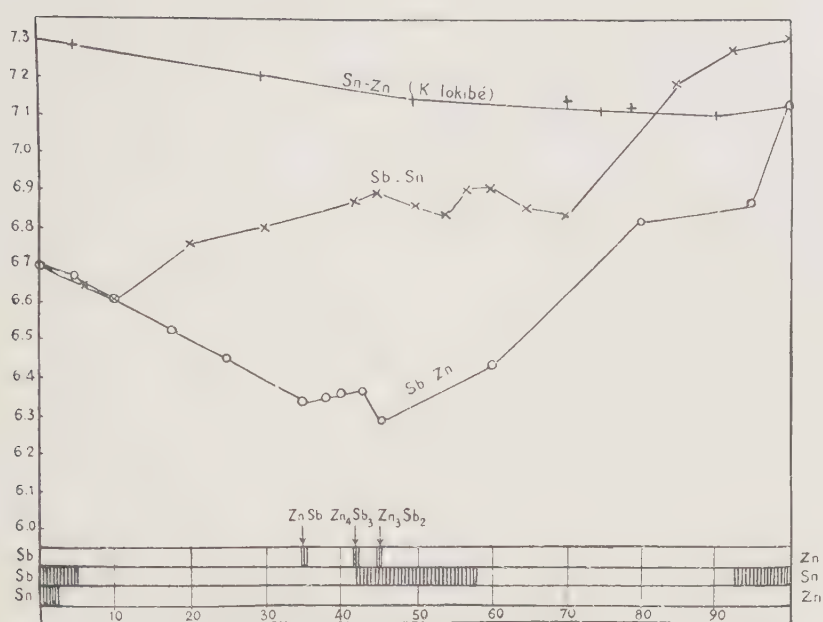


Fig. 34. — Densité des alliages binaires

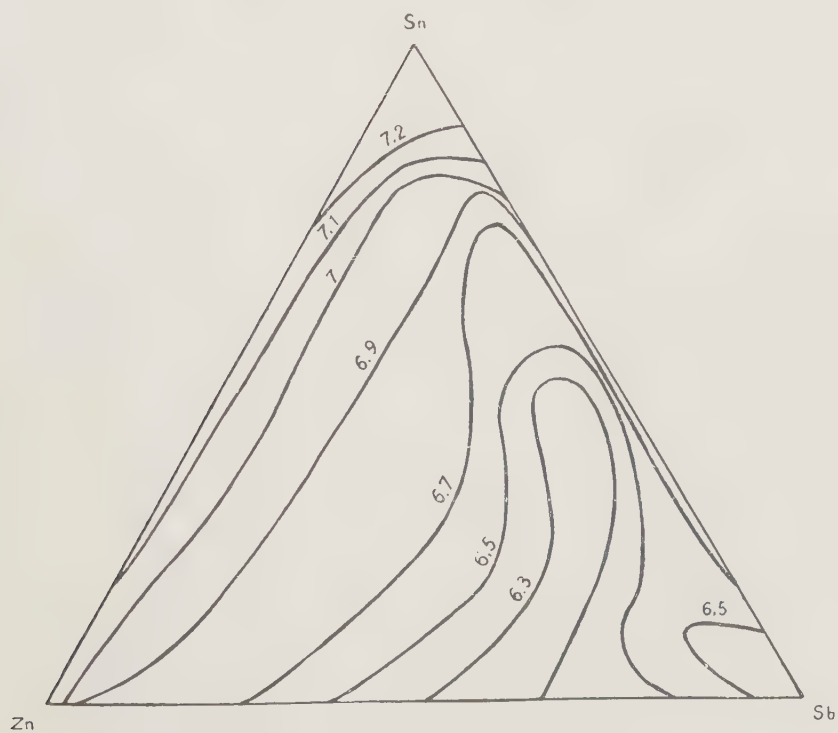


Fig. 35. — Courbes d'égale densité à 20° C

Sb-Sn-Zn. — L'examen des courbes d'égale densité (*fig. 35*) montre que tout le système est influencé par le binaire Sb-Zn et, en particulier, par le composé ZnSb. Le minimum de densité semble dû aux dépôts primaires et secondaires abondants de ZnSb. Le système SnSb n'a, au contraire, aucune influence, ce qui est en accord avec les faibles dépôts primaires et secondaires de *b*, tandis que le dépôt secondaire de Zn relève les chiffres de densité dans toute la partie du diagramme à gauche de 40 % de Sb.

Les courbes d'égale densité ont la même allure que les courbes d'égale conductibilité (page 61).

B. — CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

La résistance électrique fut mesurée au moyen d'un pont de Thomson sur des éprouvettes cylindriques de 4,5 mm de diamètre obtenues par coulée en coquille. Leur longueur variait de 3 à 7 cm. Les éprouvettes avaient subi un recuit de quatre semaines à 160°. Pour chacune d'elles, on fit deux mesures successives. Température de la salle 20° C.

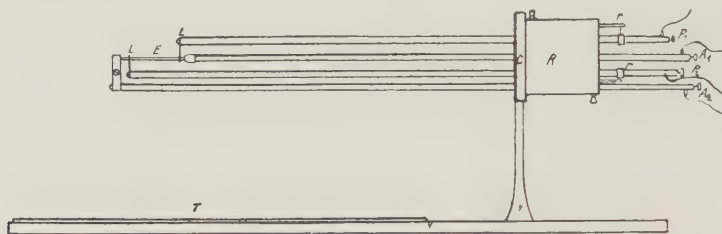


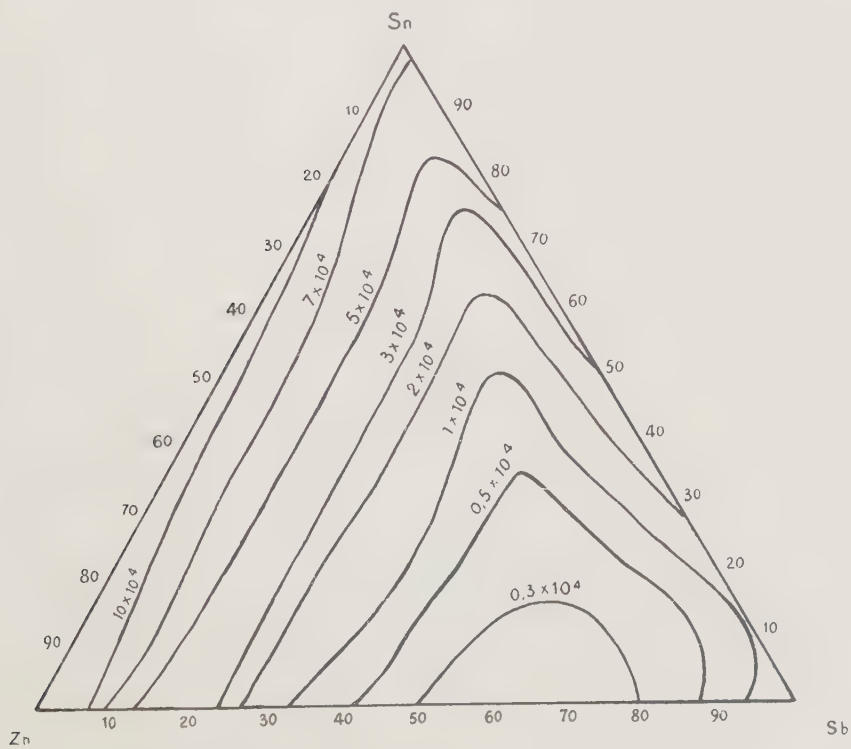
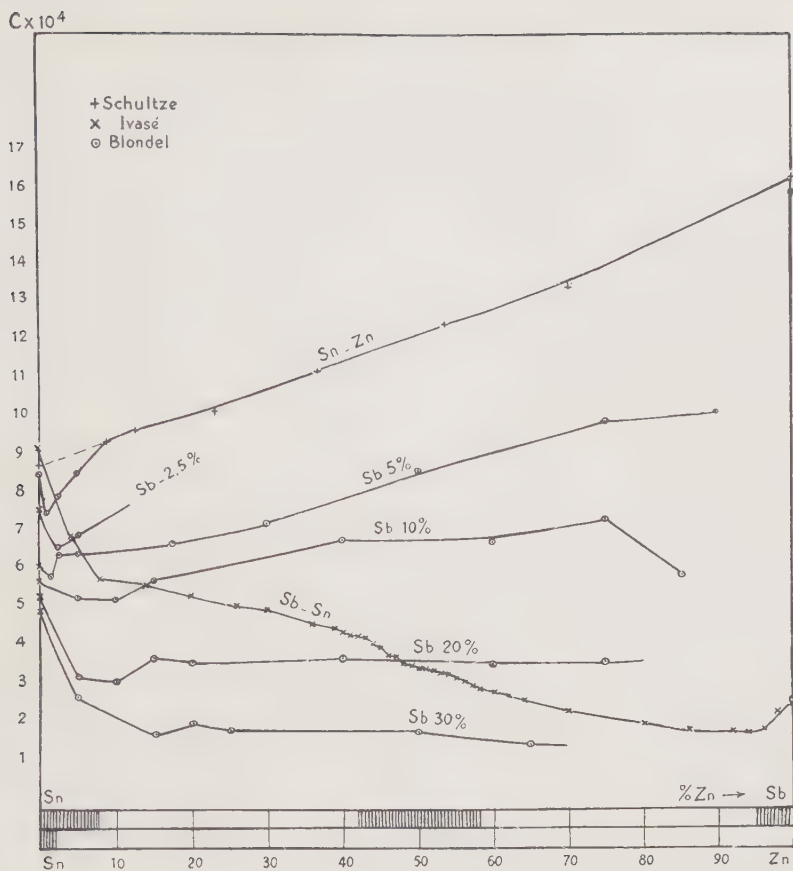
Fig. 36. — Appareil pour la mesure des conductibilités électriques

Nous avons utilisé l'appareil représenté sur la *figure 36* et décrit par ELCHARDUS (26). Les tiges A_1 et A_2 servent d'amenées de courant. Deux autres tiges P_1 et P_2 portent à leurs extrémités des couteaux *L* et servent de prises potentiométriques.

Les couteaux sont appliqués continuellement sur l'éprouvette *E* au moyen de ressorts *r*. *R* est un réfrigérant. L'appareil peut, en effet, être équipé pour l'étude de la résistance en fonction de la température.

Dans le système Sb-Zn, nous avons adopté les données de SMITH (34); pour le système Sb-Sn, celles de K. IWASÉ (14).

Pour le système Sn-Zn, nous avons adopté les résultats de SCHULTZE (35), sauf pour les alliages voisins de l'étain pur où nous avons fait des mesures supplémentaires qui mettent en évidence une zone de solution solide. Cette zone de solution solide se retrouve dans le système ternaire comme il ressort



des courbes de la *figure 37*. C'est la zone de dépôt du constituant *c*. La conductibilité électrique du système Sb-Zn a été étudiée par SMITH (36) qui a mis en évidence le composé ZnSb, alors que Zn^3Sb^2 n'est pas décelable. Malheureusement, l'auteur ne donne pas de données numériques. Nous n'avons pas repris cette étude par suite des difficultés que nous escomptions dans la préparation des échantillons tous très cassants, difficultés qui nous ont déjà contraint dans le ternaire à limiter le nombre de nos essais au voisinage du système Sb-Zn.

L'examen des courbes d'égale conductibilité (*fig. 38*) confirme le fait que le système dépend de ZnSb.

Tableau 19

N° de L'ALLIAGE	COMPOSITION			$\rho \times 10^6$ MOYEN	$\lambda \times 10^{-4}$ MOYEN	N° de L'ALLIAGE	COMPOSITION			$\rho \times 10^6$ MOYEN	$\lambda \times 10^{-4}$ MOYEN
	Sb	Sn	Zn				Sb	Sn	Zn		
122	5	93,5	1,5	16,4	6,08	125	40	55	5	41,0	2,43
62	5	92,5	2,5	14,8	6,75	133	40	45	15	128,0	0,78
50	5	90	5	14,9	6,68	129	40	35	25	111,3	0,89
53	5	75	20	14,3	6,96	128	40	30	30	110,7	0,93
54	5	65	30	13,2	7,56	132	40	25	35	98,0	1,02
56	5	45	50	11,2	8,90	131	40	10	50	182,1	0,54
59	5	15	80	9,8	10,15						
61	5	5	90	9,7	10,35	140	50	45	5	cassé	
						141	50	40	10	54,7	1,82
70	10	85	5	19,1	5,21	144	50	30	20	200	0,49
71	10	80	10	19,5	5,15	146	50	10	40	286	0,35
72	10	75	15	17,7	5,63						
75	10	50	40	15,0	6,66	150	60	35	5	55	1,82
77	10	30	60	15,1	6,61	151	60	30	10	142,3	0,70
79	10	15	75	13,7	7,25	155	60	10	30	cassé	
81	10	5	85	17,3	5,74						
						160	70	25	5	69,0	1,49
90	20	75	5	32,3	3,09	162	70	15	15	148,7	0,67
91	20	70	10	33,5	2,98						
92	20	65	15	27,5	3,63	165	80	15	5	175,9	0,56
93	20	60	20	28,8	3,46						
95	20	40	40	28,4	3,53	168	90	5	5	142,3	0,70
97	20	20	60	29,6	3,37						
100	20	5	75	29,2	3,41	206	45	50	5	44,0	2,27
						124	2,5	92,5	5	14,5	6,85
110	30	65	5	39,2	2,54	109	2,5	95	2,5	15,2	6,55
112	30	55	15	65,8	1,51	40	0	99	1	13,5	7,39
114	30	50	20	54,8	1,82	41	0	97,5	2,5	12,7	7,85
116	30	45	25	59,2	1,68	43	0	95	5	11,8	8,46
119	30	20	50	62,4	1,60	Zn	0	0	100	6,3	15,8
172	30	5	65	79,8	1,25	Sn	0	100	0	11,9	8,4
						Sb	100	0	0	40,3	2,48

C. — DILATATION LINÉAIRE

Les transformations allotropiques de Zn^3Sb^2 ($\gamma \rightleftharpoons \xi$ à 455° et $\xi \rightleftharpoons \varepsilon$ à 405°) se font avec un grand changement de volume et grâce à ce fait ont été très bien mises en évidence dans le binaire Sb-Zn par TAKEI (18) à l'aide de la méthode dilatométrique. Dans le but d'étudier dans le ternaire la stabilité de Zn^3Sb^2 qui aurait été caractérisé par ses transformations allotropiques, nous avons étudié par dilatométrie quelques échantillons recuits de huit à dix jours à 250° . Nous avons utilisé le dilatomètre différentiel Chévenard, à enregistrement photographique. Outre les difficultés que nous avons rencontrées dans la préparation par coulée en coquilles, des échantillons très fragiles, nous étions obligés d'opérer dans une zone où l'alliage était pâteux (température supérieure au péritectique p_1 (197°)). L'examen des courbes met en évidence qu'une fois dépassé le péritectique, l'alliage se montre moins dilatable que le pyros, car par suite de sa viscosité de plus en plus faible, il appuie de moins en moins sur les poussoirs. Nous aurions pu malgré l'état pâteux avoir quelques résultats si les transformations en question avaient eu lieu à températures moins élevées.

La plupart des alliages donnent, en effet, des courbes acceptables jusqu'aux environs de 300° .

Les essais entrepris ont néanmoins permis de calculer les coefficients de dilatation entre 0 et 200° (tableau 20).

Nous avons essayé également de mettre en évidence par dilatométrie la transformation $b_1 \rightleftharpoons b_2$ entre 58 et 95 % de Sb dans le binaire Sb-Sn. Nous avons opéré sur quatre échantillons (60, 70, 80 et 90. % Sb) qui avaient subi un recuit de quatorze jours à 290° . Nous n'avons observé aucune anomalie de dilatation vers 320° (fig.39).

Nous en concluons que la transformation $b_1 \rightleftharpoons b_2$ se fait sans changement de volume.

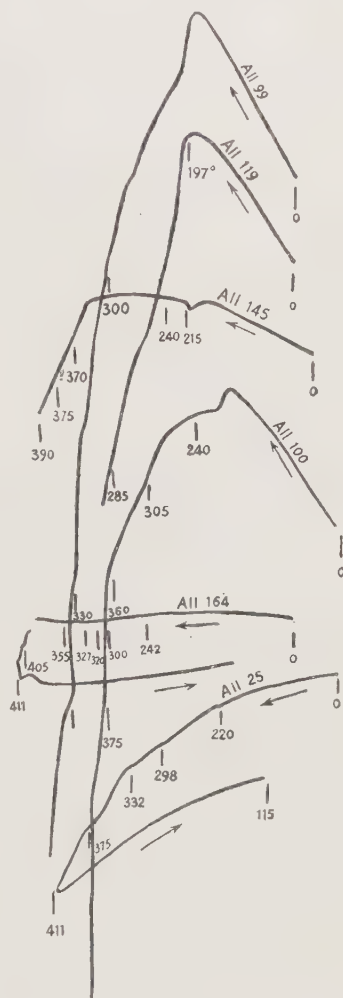


Fig. 39. — Courbes obtenues avec le dilatomètre différentiel Chévenard

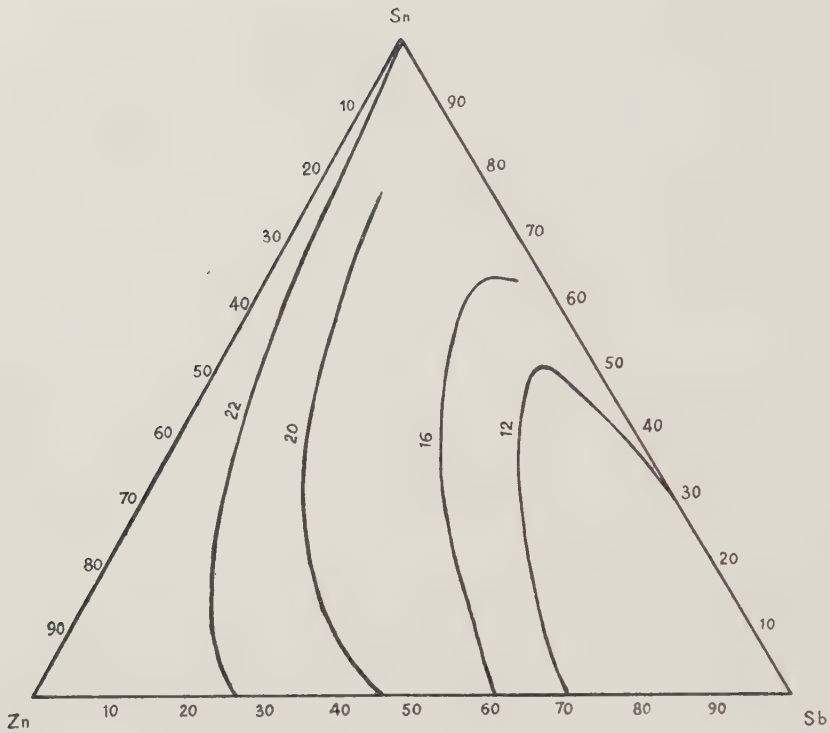


Fig. 40. — Coefficients de dilatation ($0^\circ - 200^\circ$) $\alpha \times 10^6$

Tableau 20

N° DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			$\alpha \times 10^6$	N° DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			$\alpha \times 10^6$
	Sb	Sn	Zn			Sb	Sn	Zn	
Sb	100	0	0	$\alpha_{50} = 11,16$ $\alpha_{100} = 9,58$	146	50	10	40	$\alpha(0,200) = 18,4$
					145	50	15	35	$\alpha(0,200) = 16,7$
					142	50	30	20	$\alpha(0,200) = 12,2$
Sn	0	100	0	$\alpha_{50} = 24,7$ $\alpha_{100} = 22,5$	156	60	5	35	$\alpha(0,200) = 12,5$
					155	60	10	30	$\alpha(0,200) = 11,8$
					164	70	5	25	$\alpha(0,200) = 12,8$
Zn	0	0	100	$\alpha(0,100) = 30,6$	165	80	5	15	$\alpha(0,200) = 13,0$
					23	60	40	0	$\alpha(0,200) = 13,5$
97	20	20	60	$\alpha(0,200) = 19,6$	24	70	30	0	$\alpha(0,200) = 12,7$
99	20	10	70	$\alpha(0,200) = 23,7$	25	80	20	0	$\alpha(0,200) = 11,4$
100	20	5	75	$\alpha(0,200) = 22,6$	30	95	5	0	$\alpha(0,200) = 10,0$
172	30	5	65	$\alpha(0,200) = 21,1$					
119	30	20	50	$\alpha(0,200) = 20,5$					
171	40	5	55	$\alpha(0,200) = 19,6$					
132	40	25	35	$\alpha(0,200) = 19,1$					
128	40	30	30	$\alpha(0,200) = 16,58$					
127	40	40	20	$\alpha(0,200) = 14,89$					

CHAPITRE IV

ÉTUDE des PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

L'étude des alliages antimoine-étain-zinc ayant été entreprise dans le but de voir si ces alliages étaient susceptibles d'être utilisés comme antifrictions, il nous a paru opportun, avant d'exposer leurs propriétés mécaniques, de rappeler les principales qualités qu'on exige des métaux antifrictions. Ces métaux sont employés pour la fabrication des pièces soumises au frottement et sont, par conséquent, appelés à travailler à la compression. Un métal antifriction doit donc posséder une *résistance à la compression suffisante* pour qu'il ne s'écrase pas trop sous sa charge normale. De plus, il faut que les déformations accidentelles qu'il peut subir se corrigent d'elles-mêmes, grâce à une certaine *plasticité*.

Pour un métal homogène, ces qualités sont contradictoires; par exemple, un métal résistant à la compression n'est pas susceptible d'une grande plasticité. Pour concilier ces exigences, on a été conduit à employer des alliages dont les divers constituants apporteront les qualités demandées. La présence d'au moins deux constituants est nécessaire; l'un sous forme de gros cristaux durs formera la charpente de l'alliage et servira à former la surface de portage (ces cristaux sont généralement des composés définis de cristallisation primaire Sb^2Sn^3 , Cu^2Sn , etc.), l'autre plus plastique permettra la répartition uniforme des charges et sera constituée par des eutectiques binaires ou ternaires à base de plomb ou d'étain et dont la fusion à basse température pourra remédier dans une certaine mesure au grippement en cas de graissage insuffisant.

La constitution micrographique n'est pas la seule chose à considérer. Les théories du graissage montrent, en effet, que le portage se fait par un film d'huile interposé entre les deux surfaces frottantes. Le coefficient de frottement ne devrait donc pas dépendre des métaux qui constituent ces surfaces. Pratiquement, il n'en est pas ainsi, soit qu'il y ait portage immédiat (en particulier au démarrage), soit que l'adhérence du film soit modifiée par la nature des surfaces en contact. On demandera donc à un antifriction d'avoir un *coefficient de frottement aussi réduit que possible*.

De plus, il est intéressant que l'antifriction possède une *assez bonne conductibilité thermique et un point de fusion pas trop bas*. Ces qualités seront appréciées en cas de graissage insuffisant, car en graissage continu, l'huile sert de réfrigérant et empêche la température de l'antifriction d'atteindre une valeur trop élevée.

Enfin, la question *du prix de revient est un élément d'importance*. En effet, les antifrictions habituellement employés dans l'industrie sont d'un prix d'achat élevé (entre 14 francs et 30 francs le kg suivant la qualité) et grèvent fortement le prix de revient d'une machine. Il faut, en effet, considérer que pour obtenir un bon réglage de coussinet, il faut en général couler dans le coussinet environ le double du régule qui devra y subsister après l'usinage. La masselotte doit être très forte pour éviter les retassures et on doit prévoir dans l'alésage le métal nécessaire à l'usinage. Or, tout cet excédent de métal très cher tombe sous forme de tournures qui sont par la suite simplement revendues à la moitié à peine du prix d'achat du métal. Cependant, c'est la quantité totale du métal employée par la fonderie qui est comptée dans le prix de revient de la machine. Il y a donc intérêt double à avoir un antifriction bon marché.

L'analyse thermique et l'examen microscopique des alliages Sb-Sn-Zn ont montré que ces alliages étaient formés de cristaux durs (ZnSb ou Sn^3Sb^2) et d'un péritectique tendre riche en étain (p_1 ou p_2) (abstraction faite des zcnes à deux constituants). Comme, d'autre part, les trois constituants Sb, Sn et Zn entrent dans la composition de nombreux antifrictions industriels, il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés mécaniques de ces alliages. A notre connaissance, les antifrictions répondant à cette composition n'ont jamais été employés. Il n'existe guère pour s'en rapprocher que l'antifriction « 3^e Titre, Marine », dont la composition est la suivante :

Sb	Sn	Cu	Pb	Zn
3,3	7,6	2,3	3,5	83,3

Les essais de traction étant sans intérêt pour les antifrictions, nous nous sommes contentés de l'étude de la *dureté, du coefficient de frottement* à l'aide d'une méthode qui est un véritable essai d'utilisation, et de la *résistance au choc*. Il eut été intéressant d'étudier la dureté à chaud et la résistance à la compression, mais nous n'étions pas outillé pour le faire.

A. — DURETÉ

Nous avons étudié la dureté Brinell à l'aide d'une machine Amsler permettant d'appliquer des charges variables sur des billes de différents diamètres. Nous avons fait la plupart de nos essais avec une charge de 500 kg sur une bille de 10 mm de diamètre. Pour une teneur égale à 40 % d'antimoine, nous avons pris la charge de 250 kg qui est la charge minimum de la machine.

Pour les teneurs supérieures à 40 % d'antimoine, tous les échantillons ont été cassés. Les diamètres d'empreinte étaient mesurés au microscope. Les essais furent faits à la température ambiante (10°C) sur les échantillons recuits ayant servi à la métallographie et sur les éprouvettes de frottement.

Tableau 21

N° DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ		N° DE L'ALLIAGE	COMPOSITION			Δ
	Sb	Sn	Zn				Sb	Sn	Zn	
122	5	93,5	1,5	27		110	30	65	5	44
62	5	92,5	2,5	20		114	30	50	20	36
50	5	90	5	14		116	30	45	25	42
51	5	85	10	13		117	30	35	35	58
52	5	80	15	13		119	30	20	50	80
53	5	75	20	19		172	30	5	65	95
55	5	55	40	20						
56	5	45	50	21		125*	40	55	5	58
57	5	35	60	22		133*	40	45	15	129
58	5	25	70	32		129*	40	35	25	cassé
59	5	15	80	37		128*	40	30	30	cassé
61	5	5	90	51		132*	40	25	35	78
						131*	40	10	50	cassé
71	10	80	10	24		Les échantillons marqués de * ont été faits sous une charge de 250 kg. Tous les autre essais pour Sb > 40 % ont été cassés.				
74	10	60	30	21						
75	10	50	40	27						
76	10	40	50	33						
79	10	15	75	51						
81	10	5	85	63						
90	20	75	5	31						
91	20	70	10	23						
92	20	65	15	25						
93	20	60	20	33						
94	20	50	30	33						
95	20	40	40	34						
96	20	25	55	54						
98	20	15	65	63						
100	20	5	75	76						

Nous avons pris comme nombres de dureté pour le binaire Sn-Zn ceux donnés par SCHISHOKIN et AGEJEWA (37) et pour le binaire Sn-Sb ceux donnés par BASTIEN (38). L'examen des isoclères de la figure 41 montre que la dureté croît avec la teneur en antimoine, mais en même temps les alliages deviennent très cassants (surtout à cause de la présence du composé ZnSb). Tous les

alliages à plus de 40 % d'antimoine n'ont pas de propriétés mécaniques intéressantes.

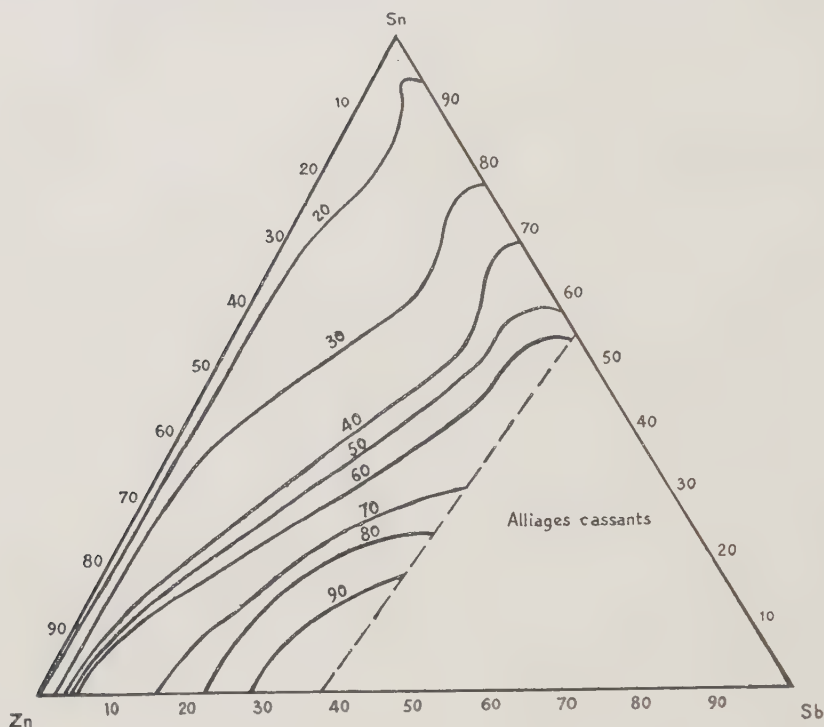


Fig. 41. — Isoclères à 10° C des alliages recuits

B. — ESSAIS DE FROTTEMENT

Ils ont été réalisés à l'aide de l'appareil établi par MM. HERRY et METTAUER à Nancy. La description de l'appareil a été donnée dans le *Génie Civil* (40). Il a été modifié depuis suivant la *figure 42*.

Le principe en est le suivant : un mandrin monté sur le nez d'une perceuse frotte sur une éprouvette d'antifriction qui est serrée dans un équipement mobile. Celui-ci est freiné dans son mouvement de rotation par le câble M qui actionne un pendule monté sur un roulement à bille. Ce pendule est équilibré par un contre-poids P (*fig. 42*). Sous l'action de l'équipage mobile, le levier s'équilibre dans la position A' faisant avec la verticale l'angle α (*fig. 43*). L'équation d'équilibre donne :

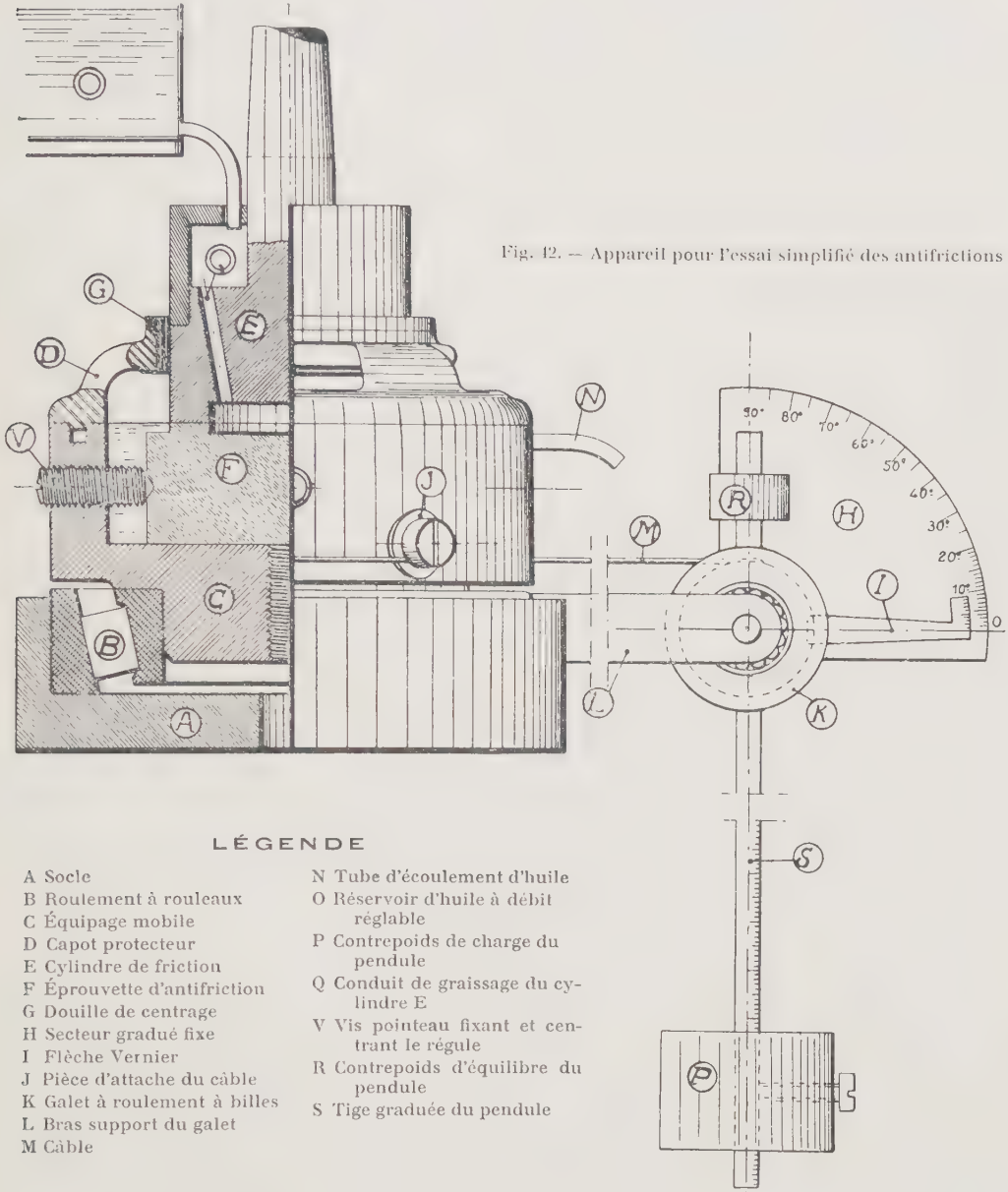
$$M \times A'B = f \cdot r \quad \text{d'où} \quad f = \frac{MR}{r} \cdot \sin \alpha = A \cdot \sin \alpha,$$

A est une constante pour une série de mesures à vitesse et pression constantes.

Le coefficient de frottement est le rapport de la force f à la force exercée par le mandrin tournant :

$$\mu = \frac{f}{F}.$$

Pratiquement, l'appareil enregistre directement $\sin \alpha$ et on a μ en calculant la constante A ⁽¹⁾. On obtient ainsi les courbes frottement-température.



La gamme des vitesses de l'appareil est très étendue (de 380 à 3 000 tours-minute). De plus, un levier fixé sur le bras de la perceuse et sur lequel se déplace une masse dont on peut faire varier la position et le poids, permet de donner au mandrin différentes charges. Nous avons limité nos essais à une seule vitesse (1 500 tours-minute = vitesse linéaire de 4 m/s) et aux deux charges de 3,200 kg (9 kg/cm²) et 6,400 kg (18 kg/cm²) ⁽²⁾.

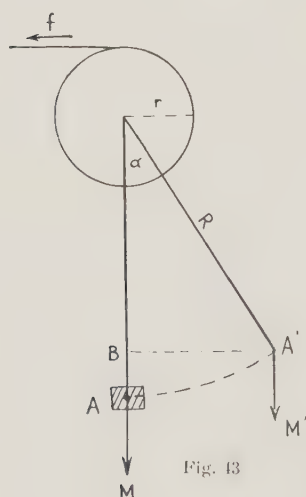
(1) Avec les données $M = 0,500$ kg, $R = 0,20$ m, $r = 0,05$ m, on a $A = 2000$.

(2) Les valeurs de F sont 77 kg avec le poids de 3,200 kg, et 154 kg avec le poids de 6,400 kg.

Tableau 22

ESSAI	N° de l'ALLIAGE correspond¹	COMPOSITION			DENSITÉ à 20° C	Δ Brinell	V = 1500 t/mn (4 m/s)			
		Sb	Sn	Zn			P = 9 kg/cm²		P = 18 kg/cm²	
							T° C	Coeff. frott¹	T° C	Coeff. frott¹
A		2	75	23		20	64	0,0097	69	0,0056
B	56	5	45	50	6,96	24	59	0,0089	70	0,0052
C	60	5	10	85		34	63	0,0097	77	0,0072
D	73	10	70	20	7,11	25	69	0,0105	73	0,0079
E	95	20	40	40	6,60	32	63	0,0089	78	0,0067
F	98	20	15	65	6,78	60	64	0,0097	72,5	0,0055
G	137	1	91,5	7,5	7,01	20	68	0,0110	74	0,0069
H	102	2,5	77,5	20		20	66	0,0105	72,5	0,0067
I	111	30	60	10				grippé		
Régule B		Sn 73-Pb 15,5-Sb 7-Cu 4,5			7,75		69	0,0135	78	0,0075
M 0		Sn 65,6-Pb 20,2-Sb 9,9-Cu 3,9			8,04	29	59	0,0112	77	0,0074
M 1		Sn 81,8-Pb 3,4-Sb 11,2-Cu 3,3			7,33	30	55	0,0083	72	0,0072

L'éprouvette, d'un diamètre de 55 mm, était usinée dans un bloc d'antifriction obtenu par fusion directe des constituants et coulée dans un moule spécial. Elle était percée d'un trou dans lequel était logé un thermomètre. En relevant la température toutes les 5 minutes, on a pu construire les courbes température-temps.



Les courbes frottement-temps et température-temps indiquent la tenue de l'antifriction et donnent des résultats comparatifs. Leur allure est caractéristique des antifrictions. La courbe température présente un maximum variable avec l'antifriction, puis la température diminue et se stabilise à une valeur qui indique l'état de régime. Elle est caractérisée par le fait que la quantité de chaleur perdue par l'éprouvette est égale à la quantité de chaleur produite par le frottement. C'est cette valeur que nous avons portée dans le tableau 22.

Les courbes de frottement sont moins régulières. Elles sont formées de paliers successifs. L'appareil a été réalisé pour fonctionner en graissage visqueux (graissage parfait) qui permet de faire frotter l'acier du mandrin sur l'antifriction. Malgré tous les soins apportés pour régler le débit d'huile, il est évident que même en régime normal, la couche d'huile présente des irrégularités d'épaisseur pouvant amener un

graissage imparfait (avec portages immédiats) d'où les irrégularités observées sur les courbes.

Pour avoir des résultats de comparaison, nous avons fait les mêmes essais avec des antifrictions couramment employés dans l'industrie : le régule B

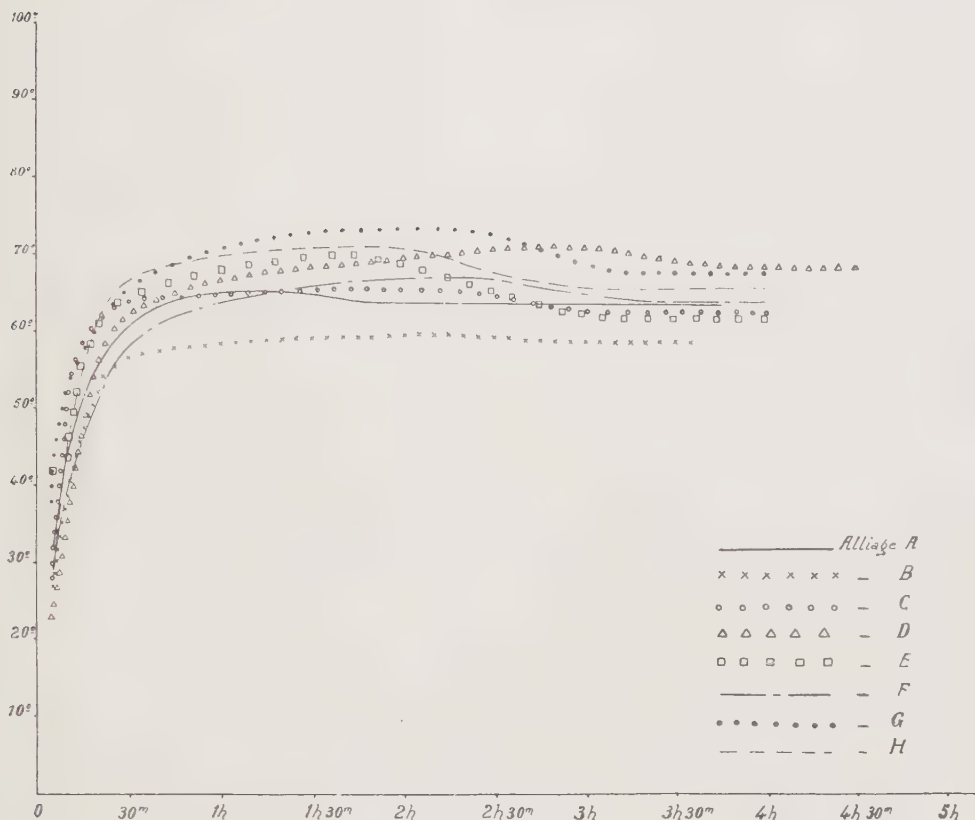


Fig. 44. — Courbes des températures (vitesse 4 m/s, pression 9 kg/cm²)

(2^e Titre Marine) et deux antifrictions que nous désignerons par MO et M1 (fig. 48) (1).

En examinant les courbes obtenues, on constate :

1^o A la pression de 9 kg/cm² (fig. 44 et 45).

Les alliages B, E, A, C et F se montrent les meilleurs (aussi bien par le coefficient de frottement que par leur température). Les courbes de frottement montrent que dans l'ensemble tous nos alliages sont nettement meilleurs que le régule B, de qualité égale au MO et de qualité inférieure au M1. Les courbes de température montrent que nos alliages s'échauffent beaucoup moins que le régule B, mais sensiblement plus que le MO et le M1.

(1) Il y a intérêt pour comparer facilement ces antifrictions à nos alliages, à faire un calque de la figure 48 et à le superposer aux figures 45 et 47 faites à la même échelle.

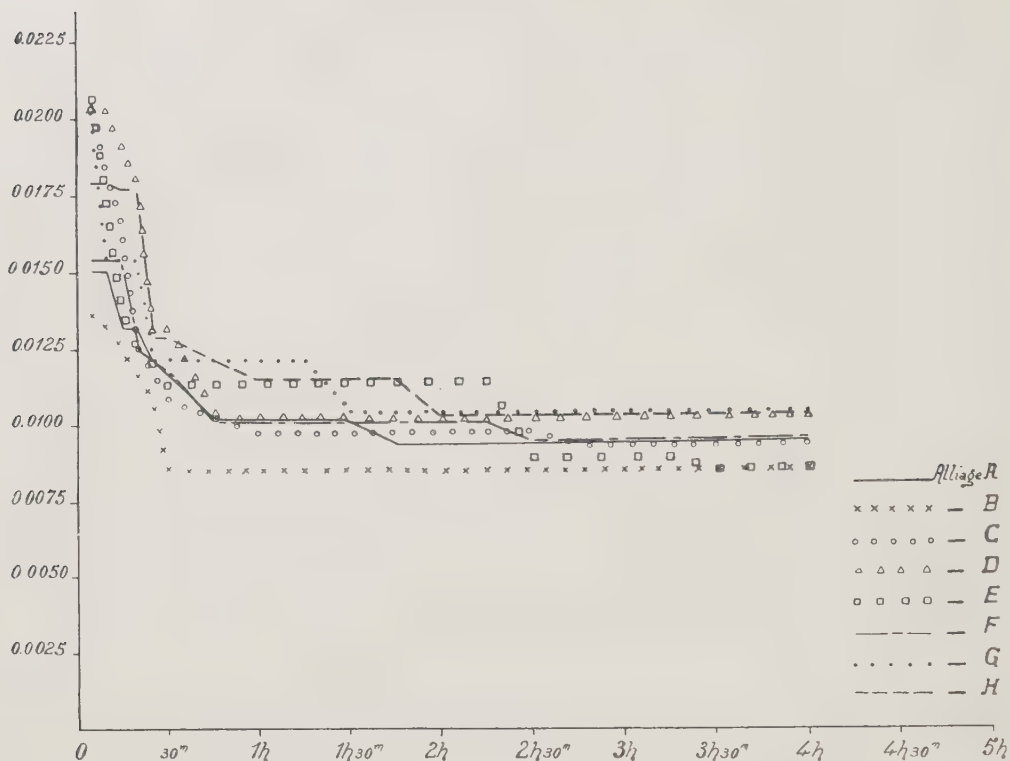


Fig. 45. — Courbes de frottement (vitesse, 4 m/s., pression, 9 kg/cm²)

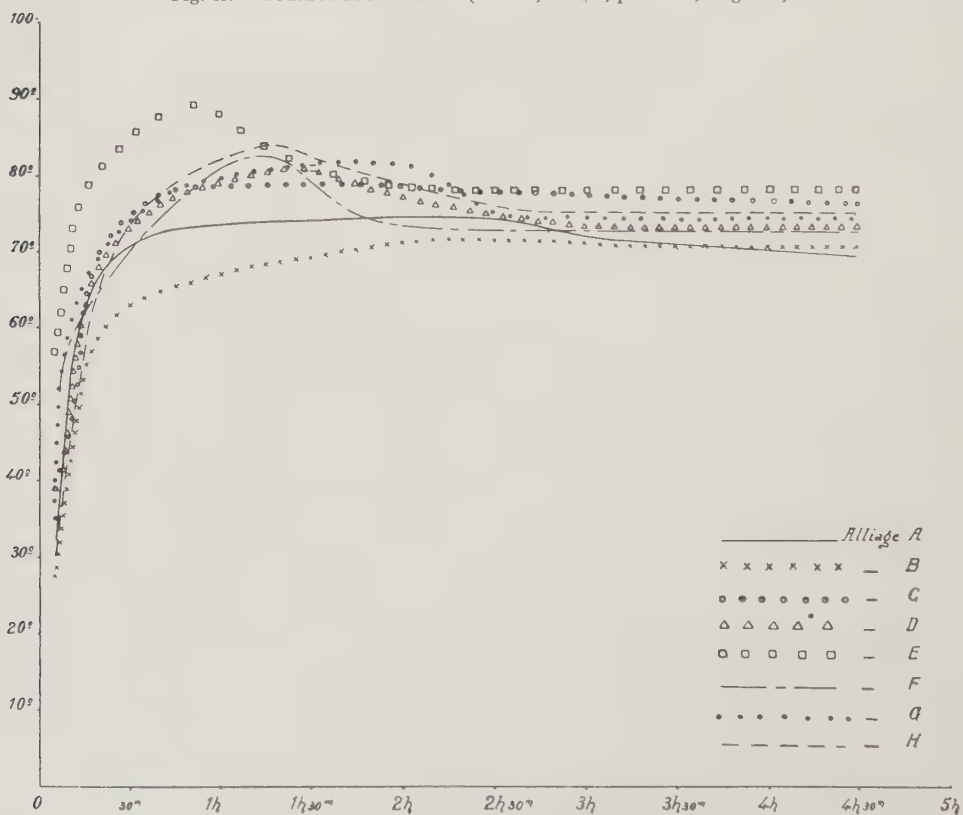


Fig. 46. — Courbes des températures (vitesse 4 m/s, pression 18 kg/cm²)

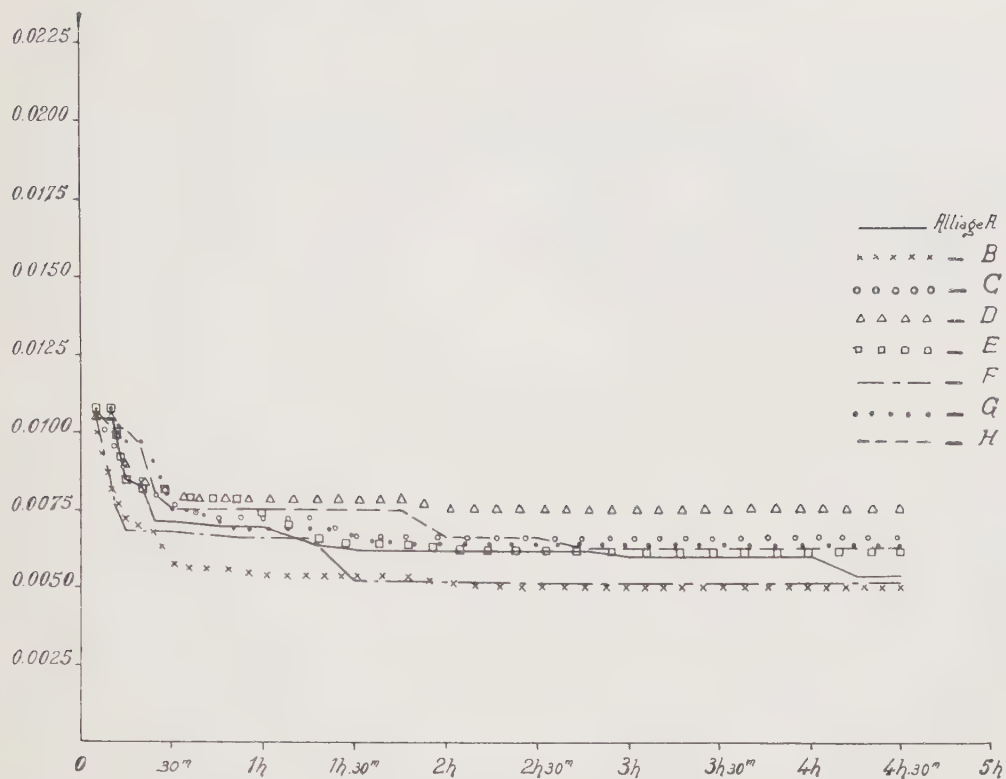


Fig. 47. — Courbes de frottement (vitesse 4 m/s, pression 18 kg/cm²)

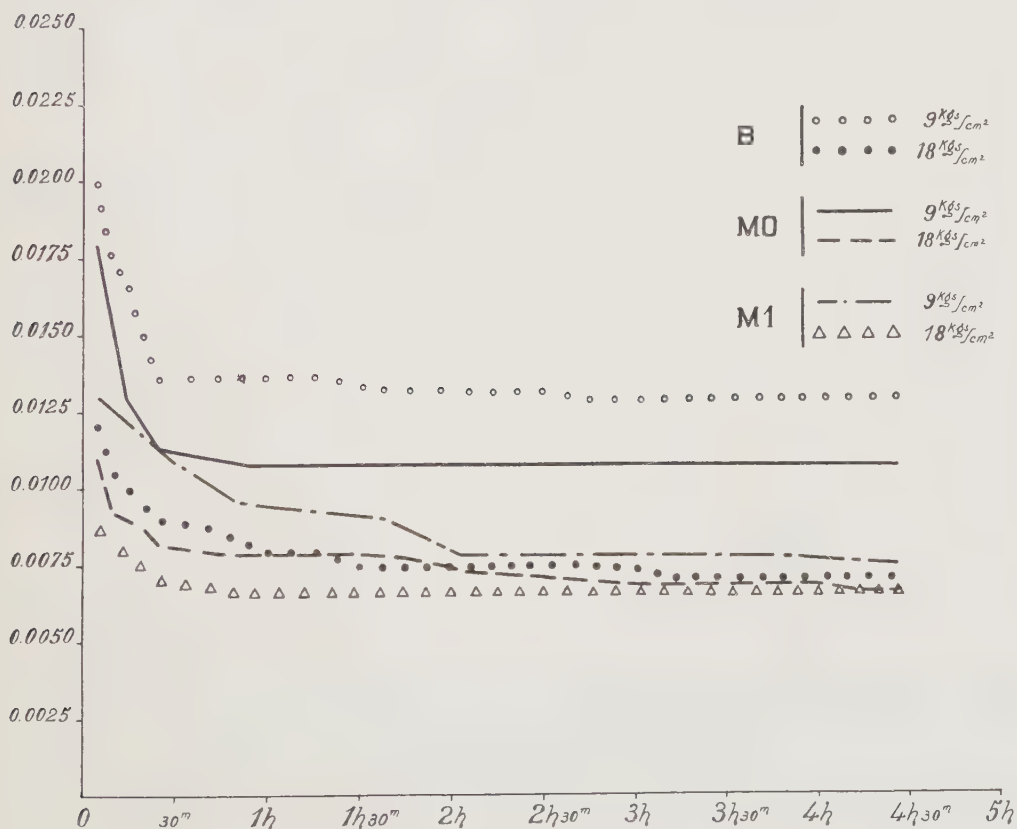


Fig. 48. — Courbes de frottement d'antifrictions industriels

2° A la pression de 18 kg/cm² (fig. 46 et 47).

Les courbes de frottement montrent la très bonne tenue des alliages B et F. Les alliages A, E, H et G ont encore une tenue acceptable. Les courbes de température forment une famille bien homogène avec un palier voisin de 75°. L'alliage E serait moins bon au point de vue échauffement. Dans l'ensemble nos alliages se révèlent à la charge de 18 kg/cm², supérieurs au régule B, au M0 et même au M1 (sauf D) ⁽¹⁾.

C. — ESSAIS AU CHOC

Nous avons étudié la résistance au choc de nos alliages à l'aide du mouton-pendule de CHARPY ⁽²⁾, petit modèle (P = 22,587 kg). Les essais ont été effectués sur des éprouvettes non entaillées ayant les dimensions suivantes : 10×10×82 mm et obtenues par coulée en lingotière froide des alliages ayant servi à faire les éprouvettes de frottement. Pour chaque alliage, nous avons coulé trois éprouvettes. Les résultats obtenus ne sont pas à proprement parler des chiffres de résilience, mais plutôt de travail à la rupture. Ces chiffres n'ont d'ailleurs pas une valeur absolue, mais une valeur comparative avec ceux donnés dans les mêmes conditions par les antifrictions industriels. En effet, par suite de leur faible résistance au choc, ces alliages donnaient au mouton de grands angles de remontée, ce qui diminue la sensibilité de l'appareil car pour les très grands angles, les frottements mécaniques prennent de l'importance. C'est ce qui explique que nous ne retrouvions pas pour M0 et M1 les chiffres de résilience donnés par le fabricant (1,5 kg et 2,5 kg) et qui furent peut-être obtenus dans d'autres conditions.

Tableau 23

ALLIAGE	TRAVAIL DE RUPTURE en kg/m	ANGLE DE PLIAGE DE L'ÉPROUVETTE
B	0,70	176°
C	1,02	
D	0,50	174°
E	0,25	
F	1,02	
G	0,70 — 6,5 — 1,70	115 — 159° — 165°
H	2,8	140°
Régule B	0,86	170°
M 0	1,26	170°
M 1	1,65	160°

(1) Nous avons fait un essai de grippement avec l'échantillon A à la pression de 14 kg/cm². Après 6 heures de fonctionnement en régime normal, nous avons interrompu l'arrivée d'huile. Le coefficient de frottement est passé de 0,0082 à 0,0119 mais est retombé à la valeur de 0,0062 au bout de 10 minutes et a gardé cette valeur pendant 130 minutes sans grippement. La pression a été alors portée à 22 kg/cm², le coefficient de frottement est devenu 0,0127 puis au bout de 10 minutes 0,0158. L'essai a été abandonné au bout de 30 minutes sans avoir pu obtenir un grippement.

(2) Nous adressons nos plus vifs remerciements à M. J. SEIGLE professeur à l'École des Mines de Nancy, qui nous a permis de faire nos essais de choc dans son laboratoire.

On remarque que nos alliages sont plus fragiles que les antifrictions du commerce, mais les échantillons B, C, D et H restent acceptables. (Il n'a pas été fait d'essai avec A qui, d'après sa composition, doit se comporter comme D). Nous avons indiqué dans la colonne II, les angles de pliage de l'éprouvette après rupture. On voit qu'en général nos alliages se plient très peu, sauf H et G très riche en étain. Ce dernier a donné des résultats très variables. Quant à l'essai F, le chiffre de rupture qui paraît acceptable est illusoire, car cet alliage très fragile s'est fragmenté en quatre morceaux.

Conclusion

Les essais de frottement que nous avons faits sur les alliages Sb-Sn-Zn à moins de 30 % d'antimoine ont montré que *ces alliages étaient susceptibles de faire de bons antifrictions surtout aux fortes charges où ils sont supérieurs au régule B* au M0 et même au M1. Aux basses charges, ils sont de qualité sensiblement égale au M0, mais nettement inférieur au M1.

Or, ces alliages sont vendus dans le commerce aux prix suivants : régule B : 14 f le kg, M0 : 25 f et M1 : 30 f. En calculant le prix de nos alliages à partir des cours suivants (mars 1935) (étain 17,90 f le kg, zinc 1,25 f et antimoine 4,50 f), nous avons trouvé pour A, B, E et F les prix suivants : 14,80 f, 9 f, 8,90 f et 4,40 f. Le prix du régule B, calculé de la même façon, serait 13,70 f le kg. Nos antifrictions se montrent donc particulièrement bon marché, d'autant plus que leur densité voisine de 7, donc inférieure à celle des antifrictions au plomb contribue à rendre leur emploi économique.

Leur dureté est assez élevée (20 à 30 Brinell), ce qui leur permet de résister aux fortes charges. La bonne allure des courbes de température prouve qu'ils ont une *conductibilité thermique satisfaisante*. Quant à leur point de fusion commençante, il varie de 440° (F) à 200° (G).

Le seul inconvénient de nos alliages semble résider dans une certaine fragilité quand la teneur en étain est faible. Il serait peut-être facile de compenser ce défaut par de petites additions de plomb.

Nos antifrictions semblent donc particulièrement bien convenir pour des machines stables (sans chocs) à fortes pressions et grandes vitesses.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1° Nous avons repris par *analyse thermique totale et différentielle* et par *métallographie* l'étude du *binaire Sb-Sn*. Nos résultats confirment entièrement ceux de IWASÉ en ce qui concerne les limites des solutions solides trouvées à 7,5, 42, 58 et 95 % d'antimoine et la transformation allotropique $b_1 \rightleftharpoons b_2$ à 325°.

2° Nous avons déterminé par l'*analyse thermique* d'environ cent-vingt alliages disposés sur une dizaine de sections verticales, le diagramme complet d'équilibre du système *ternaire Sb-Sn-Zn*. Nous avons donné diverses représentations de ce diagramme dans le plan et dans l'espace et nous avons montré qu'il comportait *trois points invariants* aux températures de 395°, 235° et 197°5 correspondant à trois *transformations péritectiques ternaires*.

3° A l'aide de l'*analyse thermique différentielle* faite sur échantillons recuits, nous avons précisé dans le ternaire la transformation $b_1 \rightleftharpoons b_2$ qui a lieu à la température invariante de 325° en même temps que nous mettions en évidence la disparition de l'arrêt péritectique à 235° dans la zone à deux constituants ($\text{ZnSb} + b$).

4° Nous avons déterminé par l'*étude métallographique* d'échantillons recuits les constituants en présence à l'état d'équilibre, en particulier, dans les zones à deux constituants ($\text{ZnSb} + a$, $\text{ZnSb} + b$, $\text{ZnSb} + c$) où l'analyse thermique donnait des résultats erronés par suite de faux équilibres. Nous avons mis également en évidence par cette méthode un domaine où existe une solution solide ternaire riche en étain.

5° L'étude de la *densité* par la méthode hydrostatique nous a permis de mettre en évidence par des cassures nettes de la courbe dans les systèmes Sb-Sn et Sb-Zn, les *limites des solutions solides* a, b et c et les *composés* ZnSb , Zn^4Sb^3 et Zn^3Sb^2 . Dans le ternaire, les lignes d'égale densité semblent montrer le rôle prépondérant de ZnSb . Il en est de même des lignes d'égale *conductibilité électrique*. Cette dernière méthode nous a permis, de plus, de préciser les limites de la solution solide ternaire. L'étude de la *dilatation*, si elle ne nous a pas donné de renseignement sur la constitution des alliages, nous a permis néanmoins de calculer les coefficients de dilatation de 0 à 200°.

6° L'étude des *propriétés mécaniques* a comporté la mesure de la *dureté*, de la *résistance au choc* et des *essais de frottement* avec la mesure du *coefficient* de frottement aux pressions de 9 kg/cm² et 18 kg/cm² avec une vitesse de 4 m/s. Ces essais ont montré que les alliages à teneur supérieure à 40 % d'antimoine étaient très cassants et d'aucun emploi pratique. Les alliages à teneur inférieure à 30 % se sont montrés susceptibles d'être employés comme *antifrictions économiques* pour les machines stables fonctionnant à grande vitesse (1 500 à 2 000 tours-minute) et sous fortes charges (jusqu'à 20 kg/cm²).

INDICE BIBLIOGRAPHIQUE

Système Sb-Sn

- (1) ROLAND-GOSSELIN. — *Métallog.* I (1898), 197.
- (2) HEYCOCK et NEVILLE. — *Journ. Chem. Soc.* (1890), 330.
- (3) VAN BILJERT. — *Z. Physik. Chem.*, 8 (1891), 357.
- (4) STEAD. — *Metallog.* 2, n° 4.
- (5) BEHRENS. — Versl. kon. Academ. van Wetenschappen te Amsterdam (1898), 58.
- (6) GAUTIER. — *Contrib. à l'étude des alliages* (1896), 116.
- (7) CHARPY. — *Contrib. à l'étude des alliages* (1897), 144.
- (8) REINDERS. — *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 113.
- (9) GALLAGHER. — *J. phys. chem.* 10 (1906), 93.
- (10) WILLIAMS. — *Z. anorg. chem.* 55 (1907), 14.
- (11) KONSTANTINOW et SMIRNOW. — *Intern. Zeit. metallog.* 2 (1912), 154.
- (12) GUERTLER. — *Metallog.*, Berlin.
- (13) BRONIEWSKI et SLIWOWSKI. — *Rev. Métal.* 6 (1928), 312.
- (14) K. IWASÉ, N. AOKI et A. OSAWA. — *Sc. reports Tohoku Imp. Univers.* 20 (1931), 353.

Système Sb-Zn

- (15) MÖNKEMEYER. — *Z. anorg. chem.* 43 (1905), 182.
- (16) ZEMCZUZYJ. — *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 384.
- (17) CURRY. — *J. phys. chem.* 13 (1909), 589.
- (18) T. TAKEI. — *Sc. reports Tohoku Imp. Univers.* 16 (1927), 1 031.
- (19) E. ENDO. — *Sc. reports Tohoku Imp. Univers.* 16 (1927), 201.
- (20) Y. MATUYAMA. — *Sc. reports Tohoku Imp. Univers.* 18 (1929), 737.

Système Sn-Zn

- (21) HEYCOCK et NEVILLE. — *J. Chem. Soc.* 71 (1897), 392.
- (22) CURRY. — *J. phys. Chem.* 13 (1909), 597.
- (23) RUDOLFI. — *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 72.
- (24) LORENZ et PLUMBRIDGE. — *Z. anorg. Chem.* 83 (1913), 228.
- (25) LOSANA et CAROZZI. — *Gazz. chim. ital.* 53 (1923), 546.

Systèmes ternaires

- (26) E. ELCHARDUS. — *Thèse*, Nancy, 1935, *Bull. Soc. Chim.* 51 (1932), 1 572, et *Public. Scient. et Techn. Min. Air*, N° 70 (1935).
- (27) SAHMEN et VEGESACK. — *Z. phys. Chem.* 59 (1907), 257.

- (28) K. IWASÉ. — *Sc. reports Tohoku Imp. Univers.* 13 (1925), 311.
- (29) GUERTLER. — *Z. anorg. Chem.* 154 (1926), 439.
- (30) MASING. — *Ternäre systeme*, Leipzig (1933).
- (31) TAMMAN et DAHL. — *Z. anorg. Chem.* 144 (1925), 1.
- (32) HALLA, NOWOTNY et TOMPA. — *Z. anorg. Chem.* 214 (1933), 196.
- (33) TRAVERS et HOUOT. — *Rev. Métal.* 24 (1927), 541.

Propriétés physiques

- (34) GUICHARD et FOURNOUT. — *Bull. Soc. Chim.* 47 (1930), 672.
 - (35) SCHULTZE. — *Z. anorg. Chem.* 159 (1926), 325.
 - (36) SMITH. — *Physical Rev.* 32 (1911), 178.
 - (37) SCHISHOKIN et AGEJEWA. — *Z. anorg. Chem.* 193 (1930), 237.
 - (38) BASTIEN. — *Thèse*, Paris (1933) et *Publ. Scient. et Techn. Min. Air*, N° 20 (1933).
 - (39) K. IOKIBÉ. — *Kinzoku no Kenkyu* 8 (7) (1931), 372.
 - (40) A. HERRY et A. METTAUER. — *Génie Civil*, 97 (18) (1930), 440.
-

MICROGRAPHIES ⁽¹⁾

PLANCHE I. — Système binaire Sb-Sn.
Système binaire Sb-Zn.

PLANCHES II à VI. — Système ternaire Sb-Sn-Zn.

(1) Les micrographies ci-après correspondent au CHAPITRE II, p. 53 à 56.

PLANCHE I

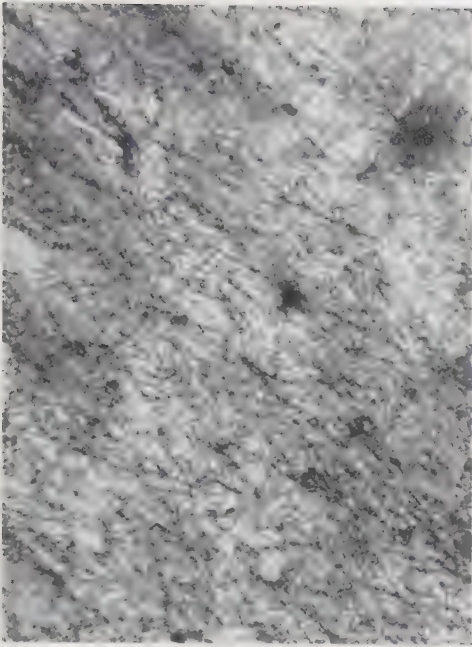


Fig. 1. — All. 22. — Sn 50-Sb 50, recuit 4 jours à 290° puis 5 jours à 232°. Attaque $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. Solution solide *b*. $G = 200$

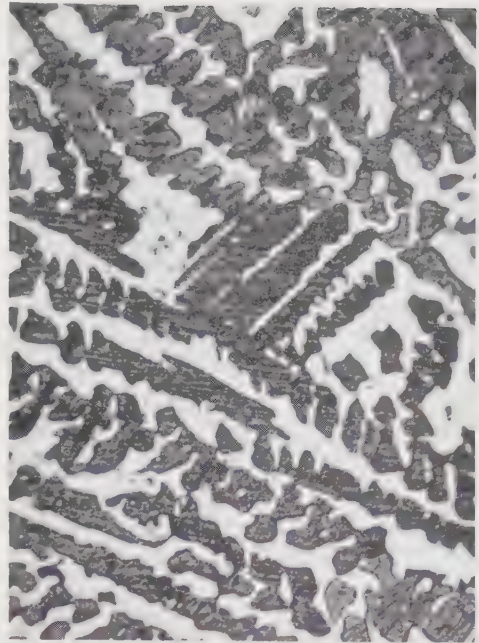


Fig. 2. — All. 25. — Sn 20-Sb 80, recuit 9 jours à 215° Attaque à $\text{FeCy } 6 \text{ K}^3 + \text{KOH}$. *a* en noir sur fond de *b*. $G = 100$

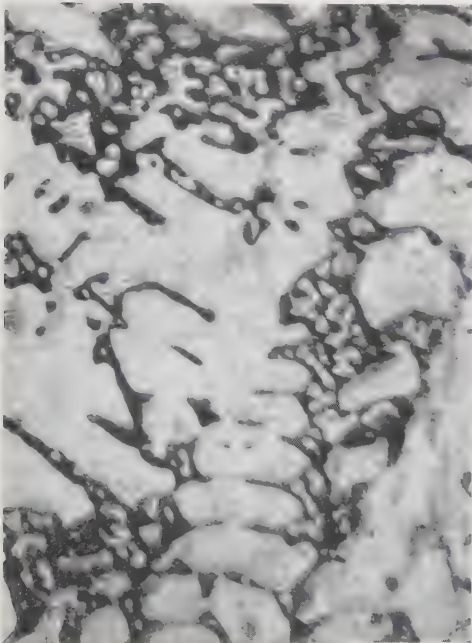


Fig. 3. — All. 3. — Zn 10-Sb 90, recuit 7 jours à 400° Attaque à $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. Sb en blanc sur fond eutectique (Sb-ZnSb). $G = 250$

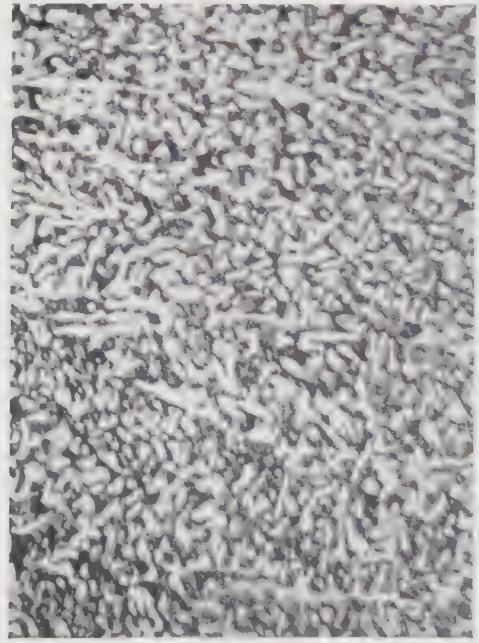


Fig. 4. — All. 4. — Zn 20-Sb 80, recuit 7 jours à 400° Attaque $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. Eutectique binaire (Sb-ZnSb). Les cristaux de ZnSb sont brun rouge. $G = 250$

PLANCHE II

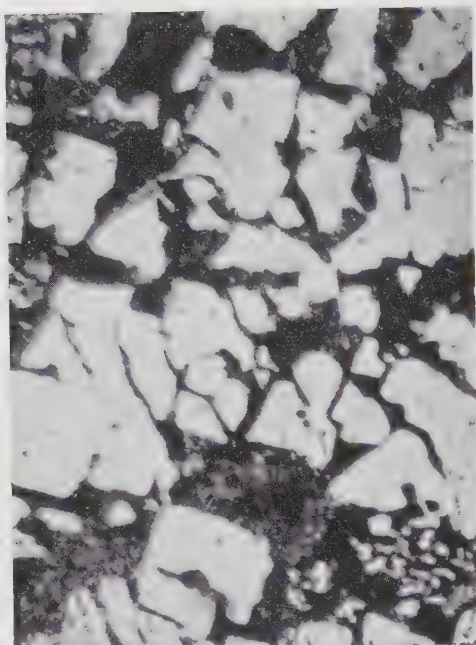


Fig. 5. — All. 166. — Sb 80-Sn 10-Zn 10, recuit. Attaque $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. Cristaux primaires de a blancs. Structure secondaire $\text{ZnSb} + a$. Fond péritectique b .
G = 250

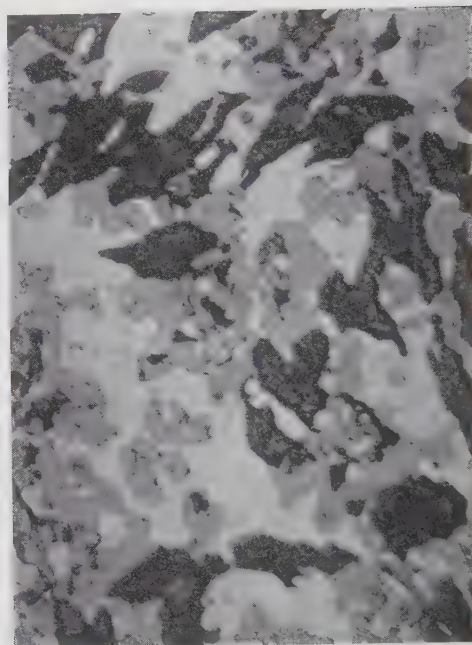


Fig. 6. — All. 160. — Sb 70-Sn 25-Zn 5, recuit. Attaque $\text{FeCy 6 K}^3 + \text{KOH}$. a primaire noir. ZnSb secondaire gris. Fond péritectique b blanc



Fig. 7. — All. 163. — Sb 70-Sn 10-Zn 20, recuit. Attaque $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. ZnSb primaire brun rouge. Structure secondaire $\text{ZnSb} + a$. Fond péritectique b .
G = 250

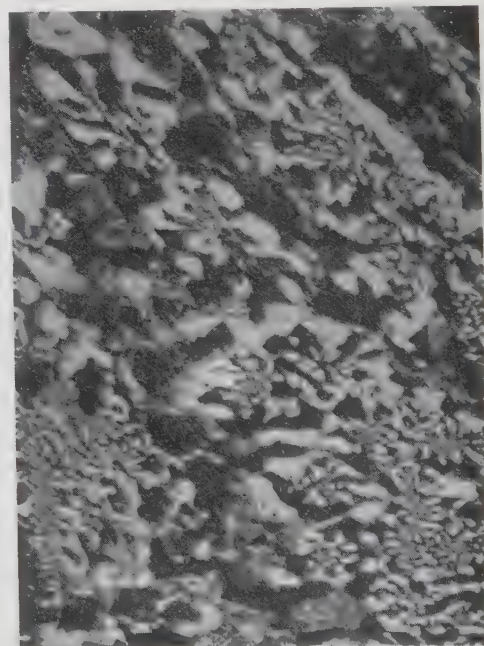


Fig. 8. — All. 162. — Sb 70-Sn 15-Zn 15, recuit. Attaque $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. Structure secondaire $\text{ZnSb} + a$. Fond b . G = 250

PLANCHE III



Fig. 9. — All. 209. - Sb 83-Sn 2-Zn 15, recuit 7 jours à 400°. Attaque $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. Gros cristaux primaires de a . Fond de cristaux secondaires $\text{ZnSb} + a$ $G = 250$

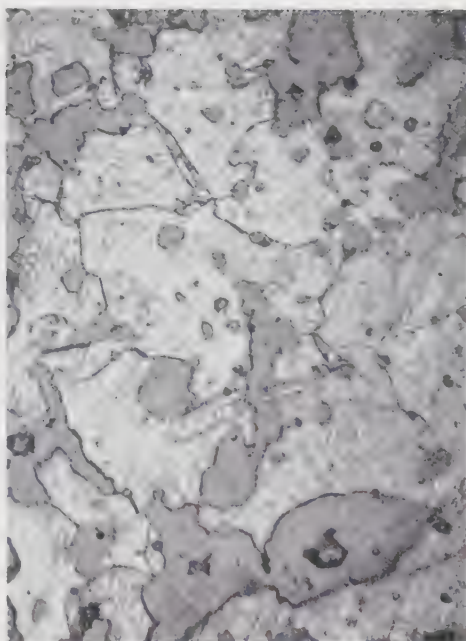


Fig. 10. — All. 148. - Sb 55-Sn 40-Zn 5, recuit 9 jours à 330°. Attaque $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ Structure $\text{ZnSb} + b$. $G = 250$ Une attaque plus poussée aurait donné à b la structure de la photo 12

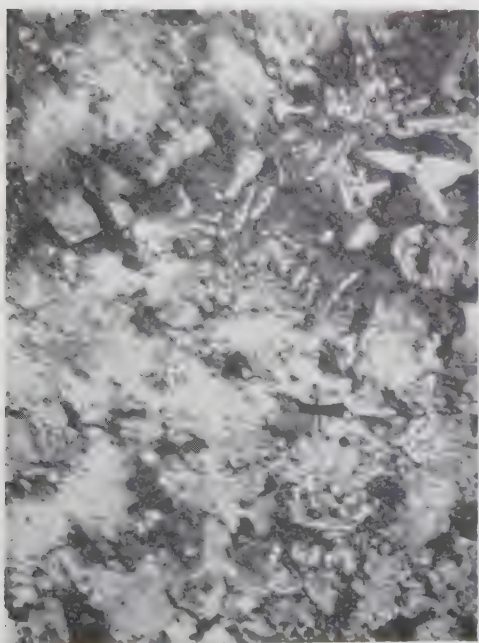


Fig. 11. All. 173. - Sb 53-Sn 40-Zn 7, non recuit. Attaque $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. Structure $(\text{ZnSb} + a) + b + c$

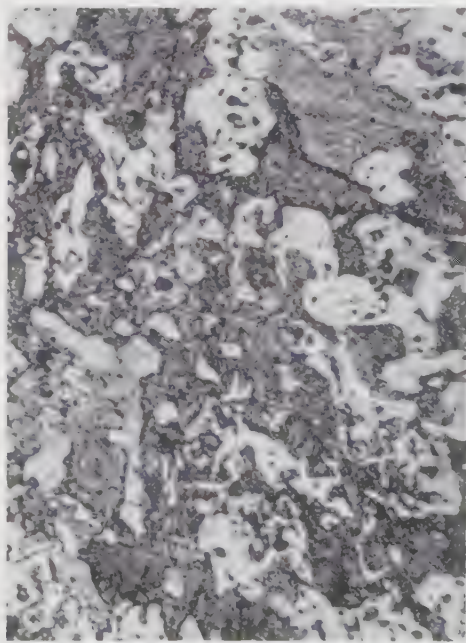


Fig. 12. — All. 173. - Recuit 32 jours à 300°. Attaque $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. Structure $\text{ZnSb} + b$ $G = 250$

PLANCHE IV

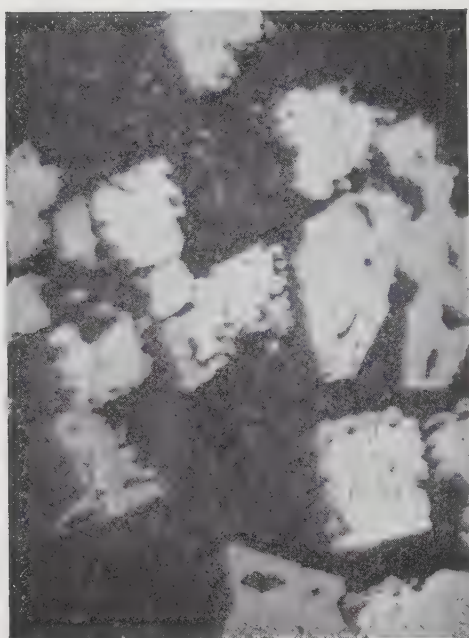


Fig. 13. — All. 102. - Sb 20-Sn 77,5-Zn 2,5. Attaque NO^2H . Crist. prim. *b* cubiques. ZnSb secondaire gris fond *c*.
G = 250

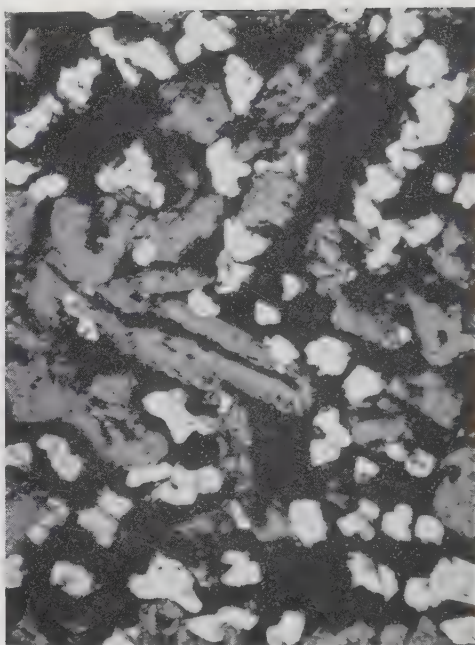


Fig. 14. — All. 110. - Sb 30-Sn 65-Zn 5. Attaque $\text{FeCy } 6 \text{ K}^3 + \text{KOH}$, puis FeCl^3 . Structure *b* + ZnSb + *c*.
G = 100

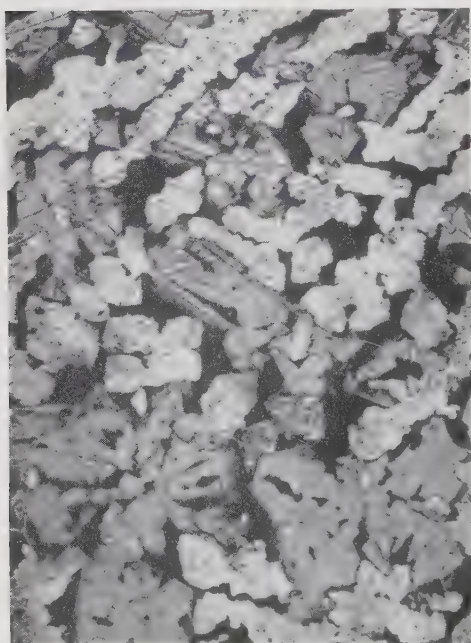


Fig. 15. — All. 125. - Sb 40-Sn 55-Zn 5. Attaque $\text{FeCy } 6 \text{ K}^3 + \text{KOH}$, puis $\text{FeCl}^3 + \text{HCl}$. Structure secondaire (ZnSb + *b*) fond péritectique *c*. G = 100

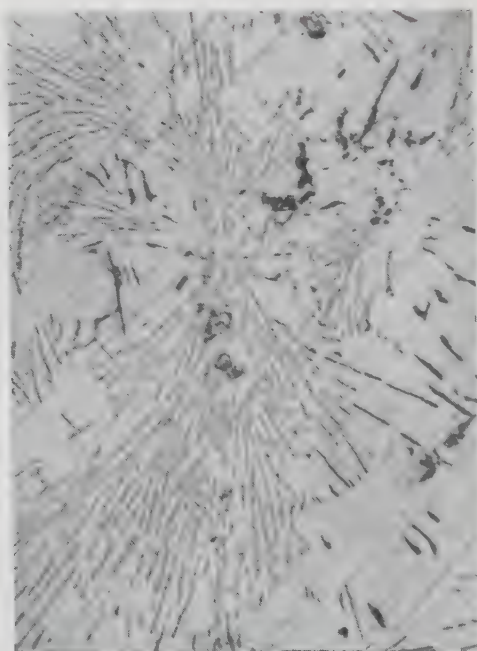


Fig. 16. — All. 138. - Sb 0,5-Sn 91,5-Zn 8 refroidi lentement. Attaque FeCl^3 alcoolique Zn + *c*. G = 100

PLANCHE V

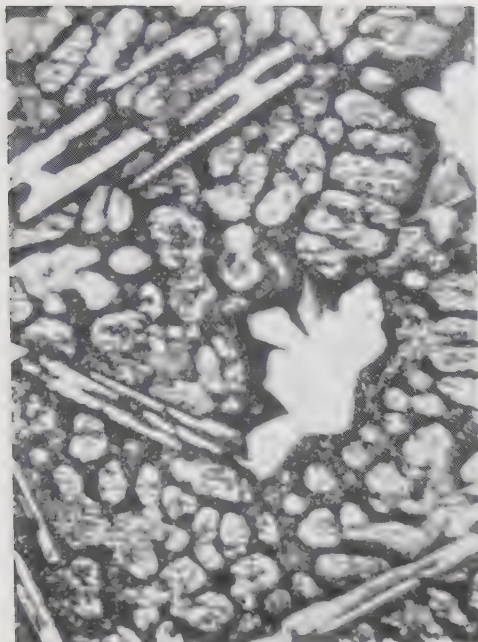


Fig. 17. — All. 87. - Sb 10-Sn 82,5-Zn 7,5, non recuit. Attaque HNO_3 , puis repolissage. Structure ZnSb primaire. (ZnSb + c) secondaire, fond c. $G = 250$



Fig. 18. — All. 87. - Recuit 11 jours à 150° . Attaque HNO_3 . Structure ZnSb + c.

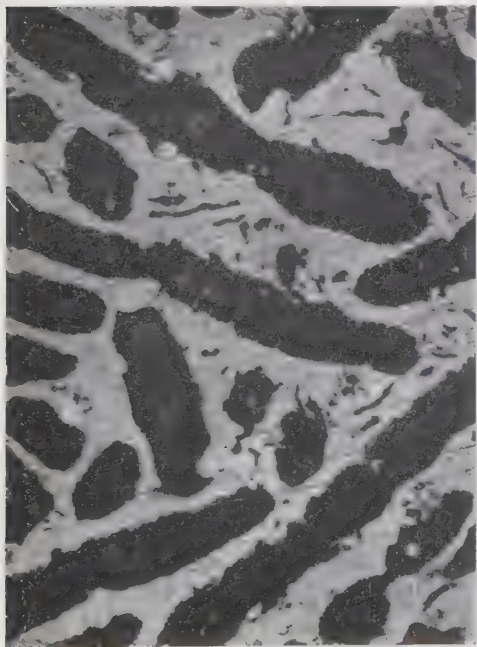


Fig. 19. — All. 55. - Sb 5-Sn 55-Zn 40, recuit. Attaque HCl . Cristaux noirs de Zn primaire, petits cristaux noirs de Zn secondaire, + ZnSb blanc, fond péritectique c. $G = 100$

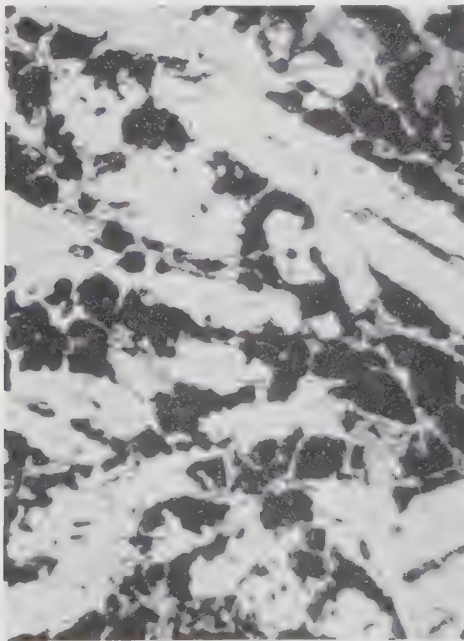


Fig. 20. — All. 98. - Sb 20-Sn 15-Zn 65, recuit. Attaque FeCl_3 alcoolique. Structure ZnSb + Zn + c. $G = 250$

PLANCHE VI

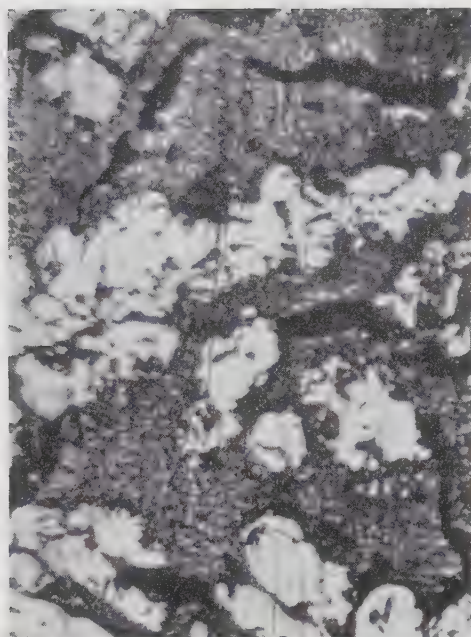


Fig. 21. — All. 94. - Sb 20-Sn 50-Zn 30, recuit. Attaque FeCl_3 alcoolique puis repolissage
structure $\text{ZnSb} + \text{Zn} + c$ $G = 250$

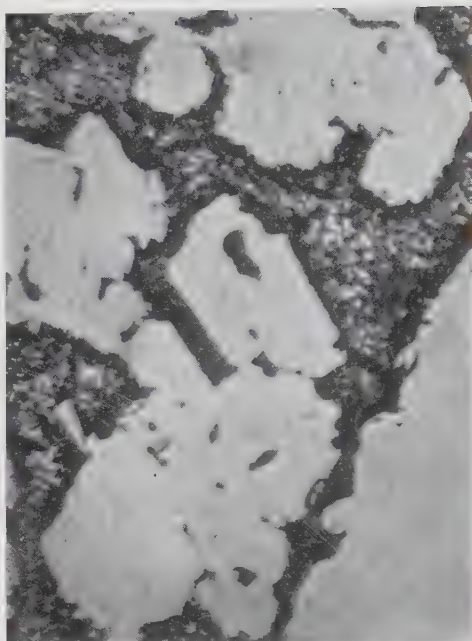


Fig. 22. — All. 128. - Sb 40-Sn 30-Zn 30, recuit 8 jours à 180° . Attaque FeCl_3 alcoolique $G = 250$
Gros cristaux de ZnSb sur fond de c .

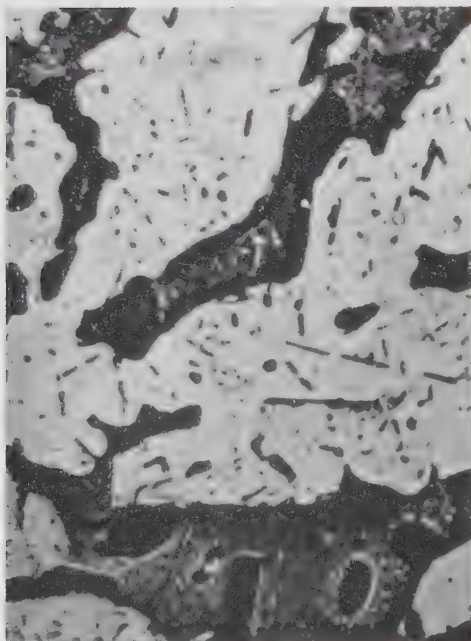


Fig. 23. — All. 132. - Sb 40-Sn 35-Zn 25, recuit 7 jours à 180° . Attaque FeCl_3 alcoolique. On voit nettement des bâtonnets de Zn à l'intérieur des cristaux primaires de décomposition. Plages noires de Zn secondaire. $G = 250$

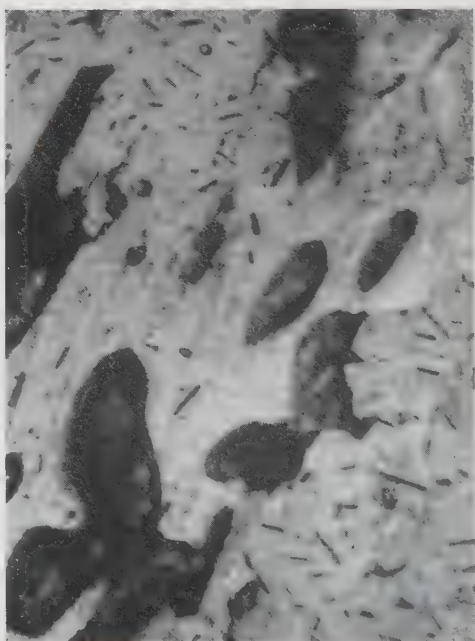


Fig. 24. — All. 204. - Sb 55-Sn 10-Zn 35, recuit 8 jours à 300° . Attaque HCl . Structure $\text{ZnSb} + \text{Zn}$ (bâtonnets de décomposition et plages noires secondaires) $G = 250$

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ÉTUDE PHYSICO=CHIMIQUE DES HUILES DE GRAISSAGE

Vu et approuvé :

Nancy, le 9 Avril 1935

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CORNUBERT

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 10 Avril 1935

Pour le Recteur de l'Académie,

Le Vice-Président

du Conseil de l'Université

L. SPILLMANN

